

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1933 - 1934

N° 11

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES PHÉNOMÈNES PROVOQUÉS
PAR LA PULVÉRISATION

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Mai 1934

PAR

Jean CHALCHAT

JURY } MM. A. GORIS, *Président.*
E. TASSILLY, *Professeur.*
R. DELABY, *Agrégé.*

LES ÉDITIONS VÉGA
175, Boulevard Saint-Germain, 175
PARIS
1934

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1933 - 1934

N° 11

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DES PHÉNOMÈNES PROVOQUÉS
PAR LA PULVÉRISATION**

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de

Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le Mai 1934

PAR

Jean CHALCHAT

JURY

} MM. A. GORIS, *Président.*
E. TASSILLY, *Professeur.*
R. DELABY, *Agrégé.*

LES ÉDITIONS VÉGA
175, Boulevard Saint-Germain, 175
PARIS
1934

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GUERIN, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
 P. LEBEAU, *Assesseur*, O. ✱, ☉ I.
 P. DESPORT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. GUERIN, O. ✱, ☉ I.	Botanique générale.
BEHAL, Membre de l'Institut, G.O. ✱, ☉ I.	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☉ I.	Histoire naturelle des médicaments.
COUTIERE, O. ✱, ☉ I.	Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie chimique.
BOUGAULT, ✱, ☉ I.	Chimie analytique.
GORIS, ✱, ☉ I.	Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, ☉ I.	Physique.
DAMIENS, ✱, ☉ I.	Chimie minérale.
HERISSEY, O. ✱, ☉ I.	Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
LUTZ, ✱, ☉ I.	Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ☉ I.	Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires : MM. DELEPINE, O. ✱, ☉ I. et GUERBET, ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. Marc HONNORAT, ✱, ☉ I. .	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I.	Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ☉ I.	Minéralogie.
PICON, ☉ I.	Chimie minérale.
BACH, ☉ I.	Microbiologie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, ✱, ☉ A.
 PICON, ☉ I.
 MASCRE, ☉ I.
 FLEURY, ☉ I.

MM. BACH, ☉ I.
 BEDEL, ☉ I.
 REGNIER, ☉ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, ☉ I., *agrégué*, chargé des T. P. de 1^{re} année. Chimie générale.
 FLEURY, ☉ I. et REGNIER, ☉ I. : *agrégués*,
 chargés des travaux de Chimie analytique.
 SOUEGES, ☉ I. Micrographie.
 LEROUX, ☉ I. Physique.
 DEVAL, ✱, ☉ I. Microbiologie.
 DELABY, ✱, ☉ I., PICON, ☉ I. et MASCRE, ☉ I. :
agrégués, chargés des travaux de 4^e année.
Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, ☉ I.



A M. Albert GORIS

Professeur à la Faculté de Pharmacie,
Directeur de la Pharmacie Centrale
des Hôpitaux et Hospices civils de Paris.

Hommage de respectueuse gratitude.



A M. Marcel GUILLOT

Pharmacien de l'Hôpital Broussais,

Docteur ès Sciences

En témoignage de ma profonde reconnaissance.

A MES PARENTS

MEIS ET AMICIS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INTRODUCTION

En 1885, E. SOUBEIRAN et J. REGNAULD [70] écrivaient :

« La pulvérisation est une opération fondamentale pour la plupart des préparations pharmaceutiques. Elle est la première manifestation à faire subir à la matière pour que celle-ci puisse entrer dans les mélanges plus complexes ou céder à un solvant ses principes actifs. » Et ils ajoutaient : « Comme les procédés de pulvérisation sont mécaniques, ils ne peuvent entraîner aucune altération du médicament. »

Cette opinion de E. SOUBEIRAN et J. REGNAULD sur l'identité des médicaments pulvérisés et non pulvérisés a été contredite par de nombreuses observations ultérieures que M. le Professeur A. ASTRUC [11] résume en ces termes :

« Certaines [drogues], en effet, ne subissent pas seulement un changement de forme; il en est qui présentent des variations dans les caractères organoleptiques, parfois physiques, dans certains cas mêmes chimiques.

« Parmi les caractères organoleptiques, c'est surtout la couleur qui, dans les corps pulvérisés, n'est pas identique à celle des substances à l'état entier. Fréquemment, la pulvérisation éclaircit la couleur des produits : les gommes, les gommes résines, les résines et la plupart des matières végétales se comportent ainsi; le cinabre, de couleur sang de bœuf en morceaux devient rouge-vermillon, lorsqu'il a été pulvérisé; l'aloès passe du vert-bouteille au jaune d'or. Assez rarement le fait contraire est constaté; on ne peut guère citer que la plupart des métaux, chez lesquels les poudres sont, généralement, plus foncées que le métal lui-même vu en masse.

« Les modifications des caractères physiques intéressent surtout la solubilité, si bien que l'on s'est demandé parfois si la pulvérisation n'était qu'un simple changement de forme : la gomme et le sucre ne possèdent pas la même solubilité avant et après la pulvérisation; l'acide arsénieux, qui, à l'état vitreux, se dissolvait dans les proportions de 40 pour 1000 d'eau, ne se dissout plus, à l'état opaque, en poudre, que dans le rapport de 14 pour 1000 environ. Ce sont là des faits constatés, mais non encore complètement expliqués. Il paraît bien y avoir quelques changements dans l'état moléculaire de certains corps, sous l'influence de cette simple opération mécanique : la pulvérisation. Quant aux modifications d'ordre chimique, elles

ont été aussi mises en évidence. Verne a montré que le kermès, trituré pendant longtemps, renfermait à la fin de l'opération, du soufre doré d'antimoine; que le sublimé, après une demi-heure de porphyrisation, était souillé de calomel, etc... »

M. le Professeur A. GORIS a bien voulu nous demander d'aborder le problème ainsi posé. Nous nous sommes donc efforcé de mettre en évidence d'une part des modifications chimiques et cristallines provoquées par la pulvérisation de corps simples ou composés, minéraux ou organiques, espèces chimiques pures ou produits naturels complexes. Ce sera l'objet de la première partie de ce travail.

Dans la deuxième partie, nous examinerons l'influence de la grosseur des grains de la poudre envisagée, sur quelques-unes des propriétés physiques ou physico-chimiques (couleur, fluorescence, phosphorescence, solubilité, vitesse d'altération, vitesse de dissolution, point de fusion).

Comme suite à cette exposition, notre travail est divisé de la façon suivante :

Généralités sur la pulvérisation et la tamisation.

Première partie. — Modifications de structure moléculaire ou cristalline provoquées par pulvérisation.

I. — Modifications de structure d'un seul corps.

a) Modifications allotropiques d'une substance minérale.

b) Modifications d'une substance organique.

1. Racémisation.

2. Tautomérisation.

II. — Réactions chimiques produites par pulvérisation à sec.

a) Combinaison de deux corps simples pour en faire un corps composé (sans élimination).

b) Union de deux composés chimiques pour en former un seul, ou scission d'un composé en plusieurs autres.

c) Cas de quelques produits chimiques minéraux utilisés en pharmacie.

d) Réactions de double décomposition par trituration à sec.

e) Incompatibilités dues à des réactions entre solides par simple pulvérisation.

III. — Réactions d'hydratation ou de déshydratation que la pulvérisation pourrait favoriser.

Deuxième partie. — Influence de la grosseur des grains sur les propriétés physico-chimiques des poudres

I. — Couleur.

II. — Fluorescence et phosphorescence.

III. — Point de fusion.

IV. — Vitesses de réaction.

Conclusions générales.

C'est pour nous un devoir très agréable, avant de commencer l'exposition de ce travail, d'exprimer à M. Marcel GUILLOT, Pharmacien des Hôpitaux, notre profonde gratitude. Il a été pour nous, non seulement un maître d'Internat plein d'affectueuse sollicitude, mais encore, par l'intérêt indulgent qu'il nous a témoigné chaque jour, le maître bienveillant qui nous a dirigé dans ce travail. Nous sommes heureux de pouvoir l'assurer ici de notre sincère admiration et de notre profond attachement.

Nous adressons à M. le Professeur A. GORIS, qui nous a fait l'honneur de nous indiquer le sujet de cette thèse, et qui n'a cessé de s'y intéresser, l'hommage de notre gratitude et de notre reconnaissance.

Nous exprimons également nos remerciements respectueux à M. le Professeur E. TASSILLY et à M. le Professeur Agrégé R. DELABY qui ont bien voulu accepter d'être membres de notre jury.

Nous tenons enfin à remercier M. M.-M. JANOT, assistant du Cours de Pharmacie galénique, pour son aimable accueil.

GENERALITES SUR LA PULVERISATION ET SUR LA TAMISATION

LA PULVÉRISATION

La pulvérisation est une opération mécanique, qui permet de diviser en fragments très petits les corps solides.

On réduit en poudre les corps par deux procédés principaux : la contusion et la trituration [74].

La dureté de la substance dicte le choix de la méthode à employer et celui de l'appareil qui permettra de réaliser la meilleure pulvérisation, en un minimum de temps et de dépense énergétique, ce qui est surtout important si l'on a de grandes quantités de substances à réduire en poudre.

Pulvérisation manuelle — Mortiers et Pilon. — Pour pulvériser de petites quantités de produits, le mortier et le pilon sont utilisés dans l'officine depuis des siècles, et ces vieux compagnons du pharmacien, insignes de sa corporation, restent ses auxiliaires précieux.

Le mortier peut être de fer, de bronze, de marbre, de porcelaine, de biscuit, d'agate, de verre ou de buis, et le pilon, de dimensions appropriées au mortier, sera, soit de même substance que lui, soit de buis.

Si le mortier est de très grande taille, le pilon devient très lourd. Il doit alors être fixé soit au plafond soit à une potence, au moyen d'un ressort ou d'un lien élastique si l'on contuse le produit au lieu de le triturer.

Mais les grands mortiers sont de plus en plus relégués à la cave ou au grenier au profit d'appareils mécaniques que nous décrirons plus loin.

Tous ces mortiers peuvent être couverts par une membrane d'étoffe, de peau ou de caoutchouc, pour protéger l'opérateur contre les parties les plus ténues de la poudre qui pourraient se répandre dans l'atmosphère.

LE CODEX (page 532) [1] prescrit : « Les sels et les acides doivent être pulvérisés dans un mortier en porcelaine biscuitée; l'amidon, le savon, le sucre, le sucre de lait dans un mortier en marbre; les autres substances dans un mortier en fer. » Il ne fait aucune description de la forme du mortier, forme pourtant essentiellement variable : forme haute, basse; concavité profonde, en capsule; forme dite à potion, forme dite à pommade.

Certains mortiers présentent même une cavité supérieure et une cavité inférieure que l'on utilise suivant les circonstances dans l'un ou l'autre sens. Les mortiers de dentistes sont dans ce cas.

Enfin, les poudres très ténues s'obtiennent avec le mortier d'agate et par porphyrisation. Une molette, dont la partie inférieure est plane, en se déplaçant sur le porphyre, pulvérise le produit placé sur la surface de ce porphyre. La molette et la surface plane du porphyre sont d'une substance très dure, pour ne point se rayer et pour ne point souiller la poudre de fragments provenant de leur usure.

Pulvérisation mécanique — Meules. — Tandis que le pharmacien, dans son officine, ne dispose que d'instruments simples et primitifs, l'industriel a, à sa disposition, un matériel beaucoup plus compliqué et perfectionné pour réduire les substances en poudre. Le meunier lui-même, depuis longtemps, a abandonné sa meule de pierre au profit des cylindres. Malgré tout, de nombreuses industries (couleurs, craie, plâtre, etc.) utilisent parfois encore les meules de pierres ou de fonte. Les moulins à meules horizontales peuvent être à meule dormante supérieure ou inférieure. L'écartement des meules est réglable, de façon à supprimer les effets nuisibles de l'usure et régler le degré de finesse du produit moulu.

Broyeurs à boulets. — Mais l'industrie utilise de plus en plus à l'heure actuelle les broyeurs à boulets. Le succès de ces appareils est justifié par leur prix relativement peu élevé, leur faible encombrement et la supériorité de leur travail.

Ces appareils sont constitués, en principe, par un cylindre de fonte creux et entièrement clos, pouvant tourner autour de son axe, à l'intérieur duquel se trouvent des boulets sphériques pleins qui en s'entre-choquant réduisent en poudre le produit. La construction de ces broyeurs à boulets a fait l'objet de nombreux brevets.

EM. CAMPAGNE [23], dans son adaptation française de l'ouvrage de A. PARNICKE : *L'appareillage mécanique des industries chimiques*, décrit le moulin à boulets frappeurs du système SMIDTH, construit par la maison DAVIDSEN. Cet appareil effectue, en une seule opération, le concassage, la pulvérisation et le tamisage. Il consiste en un tambour, contenant un certain nombre de boulets en acier de différentes grosseurs, et dans lequel on introduit la matière par le centre de l'une des parois latérales. Ces parois sont réunies par des traverses perforées, de telle sorte que la matière broyée peut passer au travers. De plus, autour du tambour se trouve une série de tamis de plus en plus fins, dont chacun renvoie dans le broyeur tout ce qui est trop gros pour le traverser. La vitesse de rotation des broyeurs à boulets de ce genre est très faible (25 à 50 tours par minute). La matière et les boulets effectuent pendant la rotation une série de chutes successives. Le broyage est obtenu d'une part par les chocs résultant de ces chutes (contusion), d'autre part par le frottement des boulets les uns contre les autres et contre les parois (trituration).

Le même auteur décrit aussi des broyeurs dans lesquels les boulets et la matière sont entraînés dans un mouvement de rotation de telle façon que l'action de la force centrifuge se substitue à celle de la pesanteur.

Broyeurs à pendule. — Enfin, dans certains broyeurs, les boulets sont remplacés par des disques mobiles reliés à l'extrémité d'axes fixés eux-mêmes à un axe central, pouvant tourner à grande vitesse. Dans ces modèles de broyeur à pendule, c'est également la force centrifuge qui agit.

Ne nous étant pas occupé des colloïdes, nous croyons ne point devoir parler des broyeurs à colloïdes, dans lesquels la pulvérisation du solide s'effectue au sein d'un liquide.

Nous devons ajouter que malgré le grand perfectionnement mécanique actuel de l'industrie des poudres, on parvient au laboratoire, avec de la patience et du temps, à obtenir des résultats bien supérieurs avec un simple mortier d'agate.

LA TAMISATION

Mais à l'idée de pulvérisation se rattache celle de grosseur de grains et de préparation d'une poudre d'une ténuité déterminée.

Tamis — Le procédé le plus simple consiste à faire passer la substance pulvérisée à travers une toile de laiton, de soie, de crin (dits : tissus de Venise) ou de toute autre matière, dont les mailles possèdent une dimension déterminée. Ces toiles sont montées sur des cadres en bois pouvant s'emboîter les uns dans les autres. Un jeu de tamis possède un couvercle et un tambour pour recueillir la poudre. Chaque toile est numérotée suivant sa maille.

« Tous les tamis », dit le CODEX (page 532), « sauf les tamis de crin, sont désignés par des numéros qui indiquent le nombre de mailles par centimètre ».

Dans les anciennes éditions du CODEX, et dans le commerce à l'heure actuelle, les tamis portent des numéros indiquant le nombre de mailles par pouce (le pouce équivaut à 27 millimètres).

Le CODEX indique 11 tamis compris entre le n° 2 et le n° 52 de la nouvelle désignation, dont l'emploi est le plus fréquent en pharmacie.

L'industrie utilise des tamis beaucoup plus fins correspondant au n°s 180, 210, 240, 300, de l'ancienne nomenclature.

Ces indications devraient être suivies d'un chiffre indiquant le diamètre du fil utilisé pour la fabrication du tissu du tamis, à moins, bien entendu, que celui-ci ne soit négligeable, eu égard à la largeur des mailles; mais comme ce n'est pas le cas pour les tamis à maille fine utilisés en pharmacie, nous ne pouvons que nous associer aux vœux de BOISSIÈRE et d'ASTRUC [11] qui pensent qu'il serait plus simple et plus rationnel de caractériser les tamis par les lon-

guez des entremailles. Dans nos calculs, au cours de ce travail, nous ne nous baserons que sur ces chiffres. Le tableau suivant indique la correspondance entre les nouvelles dénominations et les anciennes. Nous y ajoutons la distance entre deux fils, c'est-à-dire la largeur de l'entremaille, mesurée sur les tamis dont nous disposions, et comparée au diamètre calculé de la maille.

Nomenclature ancienne	Nomenclature nouvelle Codex 1908	Distance en microns mesurée entre deux fils (entremaille)	Diamètre de la maille en microns (calculée)
40	15	455 à 520	667
60	22	275 à 310	455
70	26	260 à 280	394
80	30	234 à 260	333
100	37	200 à 210	270
120	45	160 à 175	222
140	52	104 à 123	192
180		88 à 104	150
210		90 à 95	129
240		60 à 65	112
300		44 à 52	90

Le CODEX indique que les tamis portant les quatre premiers numéros (2, 3, 6, 9) sont désignés plus spécialement sous le nom de cribles et sont en toile de fer étamé ou de laiton, le cinquième (15) est en laiton, les sixième et septième (22, 26) sont en laiton ou en soie; les autres (30 à 52) sont ordinairement en soie. Enfin les tamis très fins (non utilisés en pharmacie) (n^{os} 180 à 300 de l'ancienne nomenclature) sont en toile de cuivre.

Blutoirs. — Le tamisage de grandes quantités de substance s'effectue au moyen de blutoirs. Le plus simple de ces appareils se compose d'un prisme à base hexagonale dont les faces sont constituées par des toiles métalliques ou du tissu de crin ou de soie. L'appareil tourne et la poudre entre par une extrémité; les fragments trop gros pour passer à travers le tamis sont rejetés à l'extrémité opposée. Ces appareils sont donc à marche continue. De nombreux perfectionnements ont été apportés à ce principe et à l'heure actuelle on construit des tamis industriels de ce genre à très grand rendement (farines).

Claies et tamis vibratoires. — Il existe encore des tamis à dispositif connu sous le nom de claie. R. PAILLY [58] dans *Les appareils de mélange dans l'industrie chimique* en décrit plusieurs modèles.

En général, ils sont constitués par une toile à mailles, inclinable sur l'horizontale à volonté et secouée mécaniquement. La poudre arrive par le haut et pendant sa chute ralentie sur ce plan incliné, elle se tamise. Les grains sont d'autant plus fins que l'inclinaison est plus grande.

Nous devons également mentionner le tamis vibratoire *Rex* de la maison FENWICK. Les tamis vibratoires *Rex* à commande électrique sont de simples tamis qui, grâce à un mouvement vibratoire intense, obtenu par la rotation rapide (900 tours par minute) d'un disque portant une masse excentrée, permettent le criblage et le tamisage du produit. Il existe plusieurs types de cet appareil, depuis de petits modèles à l'usage des laboratoires, jusqu'à de très grands modèles pour sable, gravier, charbon.

Séparateurs à courant d'air ou à courant d'eau. — Signalons enfin des séparateurs basés sur un principe tout différent. La matière à tamiser est placée dans un courant d'air qui entraîne les parties les plus légères (c'est-à-dire les plus fines) tandis que les autres restent sur place. Le séparateur MUMFORT et MOODIE est basé sur ce principe. D'autres appareils utilisent un courant d'eau au lieu d'un courant d'air; le principe reste le même.

PREMIERE PARTIE

MODIFICATIONS DE STRUCTURE MOLECULAIRE OU CRISTALLINE PROVOQUEES PAR PULVERISATION

CHAPITRE PREMIER

MODIFICATIONS DE STRUCTURE D'UN SEUL CORPS

A. — Modifications allotropiques d'une substance minérale

Un corps pur, chimiquement défini, pouvant exister sous plusieurs formes cristallines allotropiques, montre en général une tendance marquée à se transformer en sa variété la plus stable (dans les conditions où il se trouve).

La pulvérisation ne peut-elle point favoriser cette transformation dans certains cas?

C'est ce qu'ont observé F. PREVET [63] (transformation de SZn wurtzite en SZn blende) et ANDERSON et CHESLAY [9] (transformation de S^2Fe marcassite en S^2Fe pyrite). D'anciennes observations de BUSSY [22] pouvaient, d'autre part,

s'interpréter par une transformation de l'anhydride arsénieux vitreux en anhydride arsénieux cubique, par pulvérisation. Nous avons repris ces expériences.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la revue des travaux antérieurs (biiodure de mercure, sulfure de zinc, sulfure de fer).

Dans la seconde partie, par des mesures de solubilité des trois variétés d'anhydride arsénieux (vitreuse, cubique, monoclinique), avant et après pulvérisation, nous rechercherons si la pulvérisation transforme l'anhydride arsénieux vitreux en sa variété cubique.

Enfin, dans la troisième partie, nous montrerons que le soufre amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone, se transforme en variété soluble (orthorhombique) sous l'influence d'une trituration prolongée.

BIIODURE DE MERCURE

Le biiodure de mercure rouge (quadratique) est stable à la température ordinaire, tandis qu'au-dessus de 126° il se transforme en une variété jaune (orthorhombique). En dessous de 126° , une trace de biiodure rouge, ou un léger frottement, transforment l'iodure jaune en sa forme stable rouge. Comme on peut le prévoir, la pulvérisation accélère cette transformation.

Nous avons préparé du biiodure jaune, d'une part par chauffage modéré du biiodure rouge pulvérisé, *au-dessus de 126° mais au-dessous du point de fusion*, d'autre part, par refroidissement brusque d'une solution de biiodure dans l'alcool absolu. Le produit qui précipite dans ces conditions est en effet l'iodure jaune.

La transformation de l'iodure jaune en rouge est très rapide à la température ordinaire, si on opère sur de grands cristaux (M. DAMIENS) [27 bis]. Elle est au contraire lente (plusieurs heures) si on a affaire à une poudre fine de cristaux séparés les uns des autres. Dans ce cas, par pulvérisation au mortier, en 3 ou 4 tours de pilon, la poudre jaune devient rouge. Il est manifeste qu'ici le rôle de la pulvérisation est

simplement de mettre en contact les cristaux d'iode jaune avec les germes d'iode rouge et par suite d'augmenter la vitesse de transformation en multipliant le nombre des pointsensemencés par les germes.

SULFURE DE ZINC

F. PREVET [63] a signalé que la wurtzite naturelle (hexagonale) est transformée par broyage en blende (cubique), qui est la variété stable à basse température.

Cet auteur publie les diagrammes obtenus par analyse aux rayons X. Ces diagrammes sont identiques pour la blende, broyée ou non, et pour la wurtzite broyée, et distincte de celui de la wurtzite non broyée.

Il est remarquable par contre, que la wurtzite pure, préparée à très haute température (3.000°) et qui est phosphorescente, donne encore après broyage le diagramme de la wurtzite. La structure cristalline de cette wurtzite phosphorescente résiste beaucoup mieux à la pulvérisation que celle de la wurtzite naturelle non phosphorescente.

SULFURE DE FER

Le sulfure de fer S^2Fe existe sous deux variétés allotropiques : la marcassite et la pyrite. La marcassite cristallise dans le système orthorhombique; elle est la variété la moins stable et se transforme très lentement avec le temps en pyrite, variété cristallisée dans le système cubique.

En utilisant la méthode d'analyse cristalline aux rayons X de DEBYE et SCHERRER, ANDERSON et CHESLAY [9] ont montré que les diagrammes obtenus avec la marcassite longuement pulvérisée étaient identiques à ceux de la pyrite, ce qui montre que la marcassite se transforme en pyrite sous l'influence de la pulvérisation.

ANHYDRIDE ARSÉNIEUX

Bussy [22], en 1847, résumant son travail intitulé : *Nouvelles observations sur les deux variétés d'acide arsénieux*, conclut :

« 1° que la solubilité de l'anhydride arsénieux vitreux est d'environ 36 à 38 grammes par litre à une température de 12 à 13°, tandis que celle de l'acide opaque n'est que de 12 à 14 grammes par litre à la même température.

« 2° que l'acide vitreux se dissout beaucoup plus rapidement que l'opaque.

« 3° que ni l'une ni l'autre de ces deux variétés d'acide arsénieux n'a une solubilité qui lui soit rigoureusement propre.

« ...5° que la division, qui facilite la dissolution de l'acide opaque, sans augmenter toutefois sa solubilité, diminue considérablement celle de l'acide vitreux, à tel point que cet acide réduit en poudre fine et porphyrisé n'est pas sensiblement plus soluble à froid que la variété opaque. »

Il nous a semblé, dès lors intéressant d'étudier l'influence de la pulvérisation sur les trois variétés d'anhydride arsénieux et pour cela de mesurer la solubilité dans l'eau de ces corps.

La cinquième remarque de Bussy suggère, en effet, la possibilité d'une transformation de l'anhydride vitreux en anhydride octaédrique, provoquée par la pulvérisation, sans qu'à notre connaissance cette hypothèse ait reçu depuis lors une vérification expérimentale précise.

Les trois variétés connues d'anhydride arsénieux sont : 1° la variété cubique (octaédrique); 2° la variété monoclinique (prismatique); 3° la variété vitreuse.

Seule la variété octaédrique est stable à la température et à la pression ordinaires; c'est du reste la forme officinale.

Nos échantillons ont été obtenus :

1° Anhydride arsénieux octaédrique : Par refroidissement d'une solution aqueuse, saturée à ébullition d'anhydride;

2° Anhydride arsénieux prismatique : Nous avons suivi les indications suivantes de PASTEUR [60] pour cette préparation : « Si l'on sature une solution bouillante de potasse par l'anhydride arsénieux jusqu'à refus, on obtient une liqueur sirupeuse entièrement miscible à l'eau. Cette solu-

tion abandonne d'elle-même de l'anhydride arsénieux qui n'a presque jamais la forme octaédrique. C'est en général l'anhydride prismatique pur. »

Après de multiples échecs nous sommes arrivé à obtenir des cristaux bien formés et montrant au microscope polarisant, une anisotropie très nette se traduisant par de vives couleurs sur fond sombre (entre nicols croisés).

Des dosages nous ont donné : 99,0 %, 99,8 %, 99,8 % d'anhydride arsénieux pour trois échantillons essayés. Les échantillons de plus bel aspect ont été obtenus à partir de solutions de potasse de concentration variant de 30 à 90 %, que nous avons maintenues 20 minutes à ébullition, en présence d'un excès d'anhydride arsénieux; on filtre à chaud sur du coton de verre et à la trompe à vide; la liqueur sirupeuse obtenue est immédiatement diluée de 3 à 6 fois son volume d'eau distillée. En quelques jours la cristallation est terminée.

3° Enfin l'anhydride arsénieux vitreux a été obtenu par condensation de vapeurs d'anhydride sur une surface chauffée modérément, de manière que la condensation ait lieu lentement. On vérifie à la fin de l'opération que le produit est entièrement transparent, sans traces de cristaux, qui donneraient aux fragments un aspect dépoli.

Les différentes Pharmacopées donnent des indications assez déconcertantes sur la solubilité de l'anhydride arsénieux octaédrique. Ainsi le Codex (page 63) [1] indique « qu'une partie d'anhydride arsénieux se dissout dans 82 parties d'eau à 15° », soit 1 gr. 219 dans 100 centimètres cubes d'eau à 15°. Le Formulaire des Hôpitaux militaires [3] et de nombreux auteurs adoptent ce chiffre.

La Pharmacopée belge [5] indique 1 partie dans 10 d'eau bouillante. La Pharmacopée suisse [6] 1 partie dans 15 d'eau après 1 à 2 heures d'ébullition. La Pharmacopée britannique [4] 1 partie dans 65 parties d'eau. Cette dernière ajoute que le taux de la solution dépend de la proportion relative des deux variétés présentes et du degré de division. Enfin la Pharmacopée des Etats-Unis [7] indique simplement que la variété amorphe ou vitreuse est un peu plus soluble que la cristalline.

ANDERSON et STORY [10] qui ont fait des mesures très exactes donnent les résultats suivants : 1 gr. 21 d'anhydride arsénieux se dissout dans 100 grammes d'eau à 0°, 1 gr. 66

à 15°, 2 gr. 05 à 25°, 8 gr. 18 à 98°5. Les chiffres de ces auteurs s'accordent avec la formule

$$Wt = 1,21 + 0,021 t + 0,000.505 t^2$$

où Wt est la quantité dissoute dans 100 grammes d'eau à t°.

Nous n'avons trouvé aucune indication relative à la solubilité de l'anhydride prismatique et quant à celle de la variété vitreuse, un assez grand désaccord règne. La solubilité de cette variété est beaucoup plus élevée que celle des deux autres, mais au contact de l'eau, ce corps se transforme en anhydride arsénieux octaédrique, seule variété stable, et la solution à peine saturée en variété vitreuse se trouve alors sursaturée en variété octaédrique, qui cristallise abondamment, jusqu'à ce qu'on atteigne la saturation en anhydride arsénieux octaédrique. On conçoit alors qu'il soit assez difficile de saisir l'instant où la solution contient le maximum d'anhydride arsénieux dissous. BUSSY est arrivé à 40 grammes par litre. C. WINKLER [77] à 36 gr. 6.

La saturation de la solution aqueuse d'anhydride arsénieux cristallisé est très longue à obtenir, sauf lorsque le produit est en poudre très fine et que l'on prend la précaution d'agiter fréquemment. Ainsi, avec le même échantillon d'anhydride arsénieux divisé en deux fractions égales mises en contact avec un même volume d'eau dans deux flacons, dont l'un est agité légèrement (4 à 5 fois par jour) tandis que l'autre est placé sur un agitateur mécanique, on constate qu'en 12 heures 0 gr. 24 % d'anhydride arsénieux s'est dissout dans le premier flacon, et 1 gr. 47 % dans le second; en 12 jours, ce chiffre de 1 gr. 47 % n'est pas atteint encore dans le flacon peu agité.

Nous étant ainsi assuré que les équilibres de dissolution n'étaient obtenus que très lentement, nous avons pratiqué tous nos essais de solubilité sur des échantillons continuellement agités.

La solubilité de l'anhydride arsénieux dans l'eau étant très sensible à la température (1 gr. 64 % à 15°, 1 gr. 83 % à 20°, 2 gr. 05 % à 25°) nous avons noté, au moment de chaque mesure de solubilité, la température de la solution. Nous donnons ci-contre nos résultats : dans un premier tableau, en indiquant la température correspondant à chaque détermination, et dans un second tableau, ces mêmes chiffres, mais cette fois rapportés par le calcul à une température uniforme de 15° à l'aide de la formule citée plus haut.

TABLEAU I

Quantités de O^3As^2 dissoutes (en grammes pour 100 centimètres cubes)

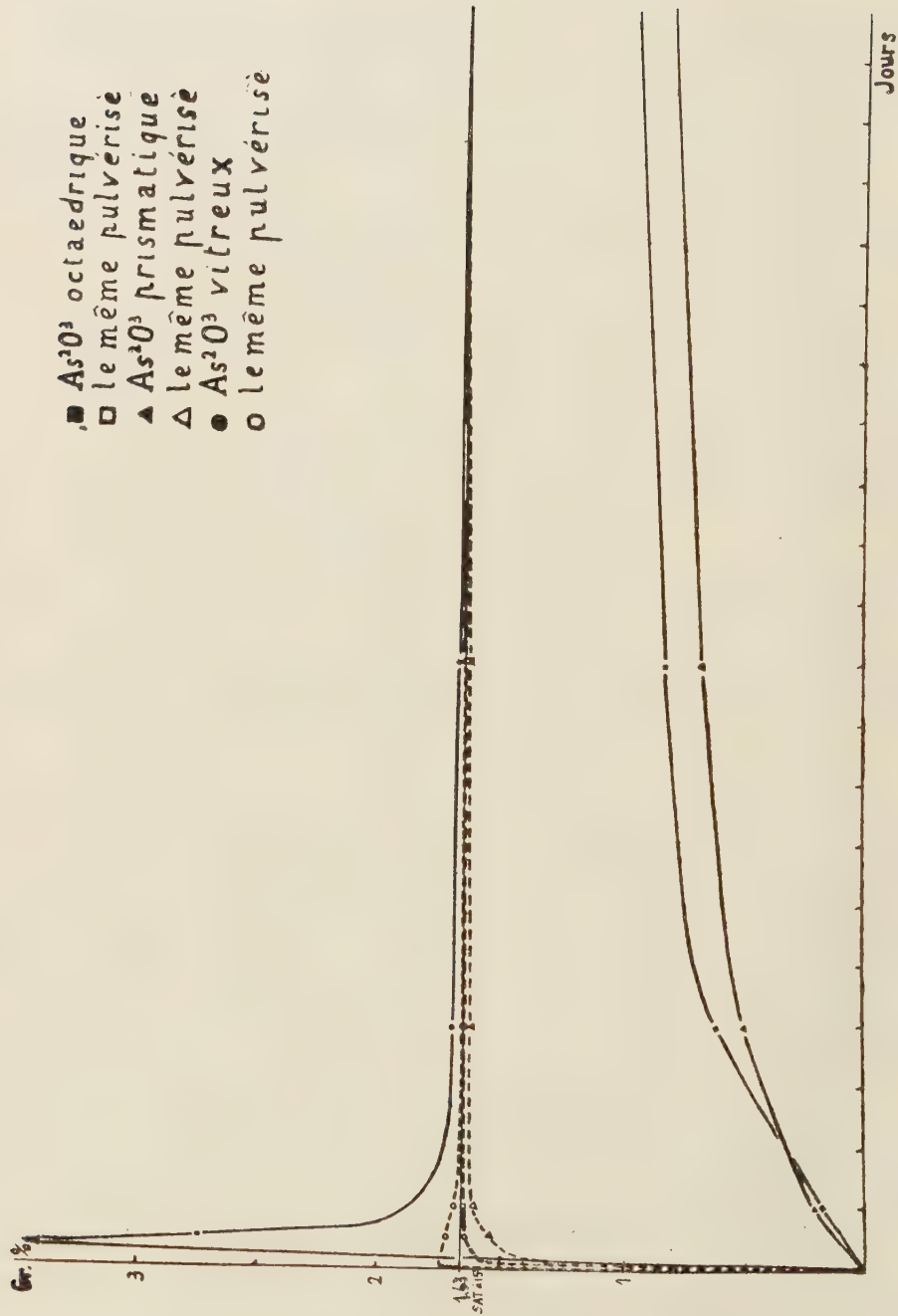
Variétés	État de division	Durée du contact												
		10'	30'	1 h.	2 h.	6 h.	12 h.	1 j.	2 j.	4 j.	10 j.	30 j.	60 j.	90 j.
Octaédrique	Grains de 60 à 120 μ	à 17° 0,03	à 17° 0,07		à 17° 0,10	à 18° 0,15		à 18° 0,20		à 20° 0,66	à 18° 0,88	à 21° 1,21	à 18° 1,56	à 18° 1,66
	Pulvérisé 20 minutes	à 16° 1,25	à 16° 1,59	à 16° 1,62					à 18° 1,76		à 18° 1,74			
Prismatique	Grains de 60 à 120 μ	à 17° 0,07	à 17° 0,10		à 17° 0,15	à 18° 0,20		à 18° 0,22		à 20° 0,56	à 18° 0,7	à 21° 0,95	à 18° 1,07	
	Pulvérisé 20 minutes	à 17° 1,22	à 17° 1,39		à 17° 1,51	à 18° 1,66	à 18° 1,68	à 18° 1,75		à 20° 1,8	à 18° 1,8	à 21° 1,9		
Vitreuse	Gros morceaux				à 20° 0,93	à 20° 3,72	à 20° 3,04	à 15° 2,45	à 14°5 1,66	à 14°5 1,64	à 18° 1,74			
	Pulvérisé 20 minutes		à 17° 1,81		à 17° 1,81			à 15° 1,66		à 14°5 1,64	à 18° 1,76			

TABLEAU II

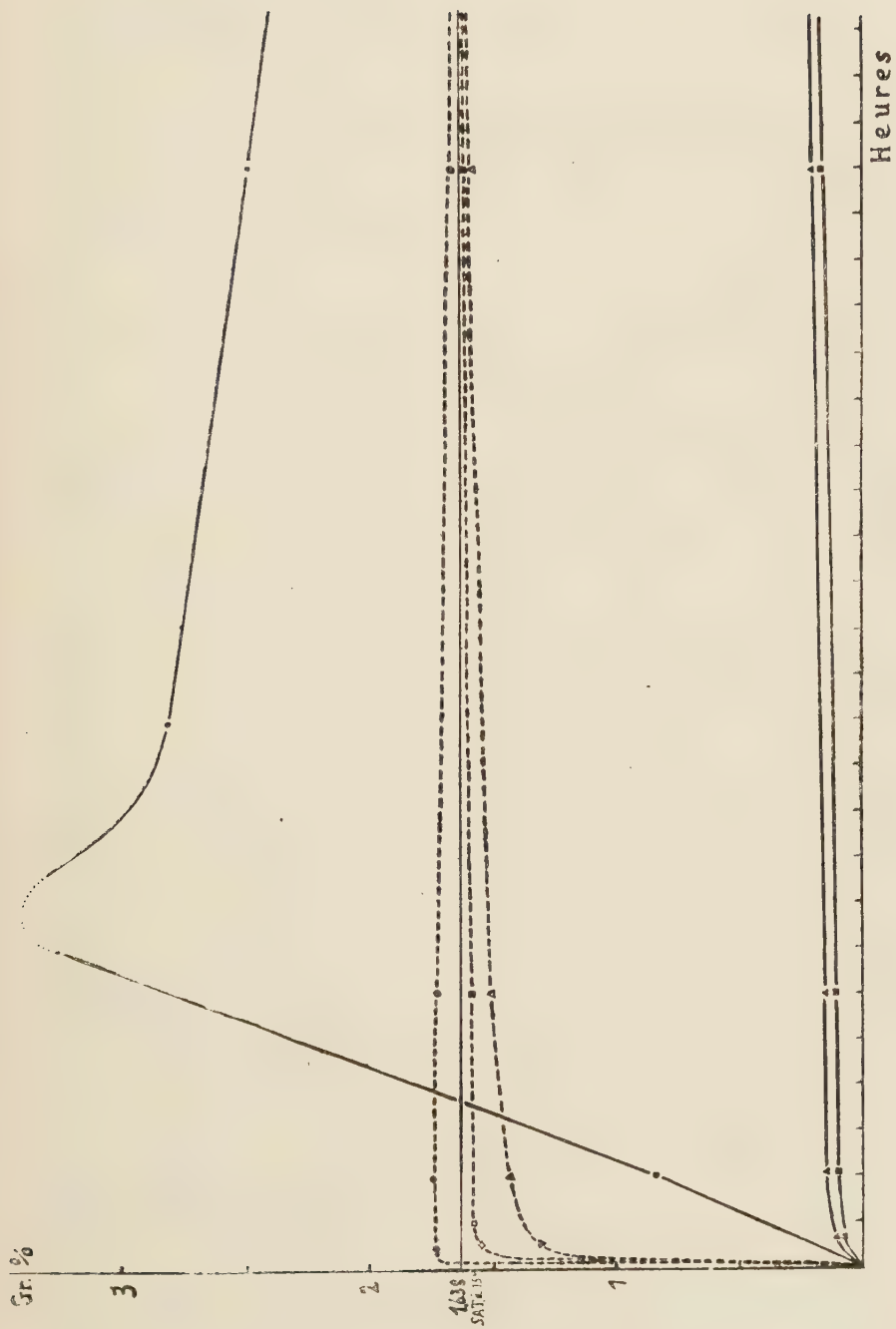
Résultats du tableau I, ramenés à la température de 15°, en appliquant la formule :

$$Wt = 1,21 + 0,021 t + 0,000505 t^2$$

Variétés	État	Duree du contact												
	de division	10'	30'	1 h.	2 h.	6 h.	12 h.	1 j.	2 j.	4 j.	10 j.	30 j.	60 j.	90 j.
Octaédrique	Grains de 60 à 120 μ	0,04	0,07		0,09	0,13		0,17		0,59	0,79	1,05		1,5
	Pulvérisé 20 minutes	1,22	1,56	1,58					1,65		1,64			
Prismatique	Grains de 60 à 120 μ	0,07	0,09		0,13	0,17		0,19		0,5	0,64	0,82		
	Pulvérisé 20 minutes	1,15	1,31		1,43	1,5	1,52	1,58		1,62	1,63	1,64		
Vitreuse	Gros morceaux				0,83	3,33	2,72	2,5	1,68	1,66	1,64			
	Pulvérisé 20 minutes		1,74		1,74			1,66		1,64	1,64			



Vitesse de dissolution dans l'eau à 15° des variétés d'anhydride arsenieux non pulvérisé et pulvérisé (en abscisse : temps en jours)



Vitesse de dissolution dans l'eau à 15° des variétés d'anhydride arsenieux non pulvérisé et pulvérisé (en abscisse : temps en heures).

TABLEAU III

A titre indicatif, nous reproduisons ici les chiffres de BUSSY et ceux de C. WINKLER

RÉSULTATS DE BUSSY [22]								
Solubilité de l'anhydride arsenieux vitreux et opaque								
en grammes pour 100 entre 10° et 40°								
Temps	1 jour	2 jours	3 jours	4 jours	6 jours	13 jours	16 jours	23 jours
Température	12°5	12°	11°	10°	10°8	12°	13°	13°
Vitreux	1,823	2,212	2,270	2,32	2,18			
Opaque	0,133	0,300	0,423	0,50	0,607	0,933	1,083	1,226

Solubilité à divers états de division							
Temps	Température	En fragments			Porphyrisés		
		Vitreux	Opaque	Cristallisé	Vitreux	Opaque	Cristallisé
1 jour	13°	0,276	0,087	0,029	0,800	0,465	0,292
6 jours	12°5	3,375	0,770	0,20	1,32	1,20	1,20
8 jours	13°	4,00	0,861	0,236	1,39	1,21	1,39
10 jours	13°	3,187	1,033	0,322	1,40	1,30	1,365

RÉSULTATS DE C. WINKLER [77]									
Solubilité de l'anhydride arsenieux vitreux et opaque									
Temps	1 H.	3 H.	6 H.	12 H.	24 H.	48 H.	98 H.	168 H.	19.710 H.
Vitreux	1,59	2,35	3,66	3,36	3,30	2,62	2,42	1,76	1,70
Cubique	0,023	0,088	0,353	0,364	0,954	1,627	1,814	1,67	1,712

Tous nos essais ont été faits sur des solutions obtenues en mettant 5 grammes d'anhydride arsénieux en contact avec 100 centimètres cubes d'eau distillée et en agitant continuellement et régulièrement.

La quantité d'anhydride arsénieux dissoute dans la solution a été déterminée sur 1 centimètre cube de liqueur, filtrée ou centrifugée, par dosage volumétrique à l'aide d'une solution décinormale d'iode, en milieu bicarbonaté et en présence d'empois d'amidon



Avec cette méthode de dosage nous avons eu une erreur maximum de 0 gr. 05 d'anhydride arsénieux dissous dans 100 centimètres cubes.

Comme le fait remarquer Bussy [22] et comme nous l'avons constaté nous-mêmes, l'anhydride octaédrique cristallisé s'écrase très facilement sous le pilon, sans bruit, et donne une poudre douce au toucher; la variété prismatique présente le même caractère. L'anhydride vitreux, au contraire, se brise en éclats et donne une poudre rude, qui crie sous le pilon tant qu'elle n'est pas très fine.

Bussy prétend même que cette poudre « crie sous le pilon lors même qu'elle est très divisée ». Nous avons constaté qu'il n'en est plus ainsi après un broyage prolongé

Nous avons, d'autre part, remarqué que les anhydrides octaédrique et prismatique en poudre fine ne se laissent pas mouiller par l'eau et s'étalent en voile sur ce liquide. Par contre, le vitreux tombe rapidement au fond du récipient, tandis que pulvérisé il s'étale en voile sur l'eau.

Ces constatations empiriques s'accordent avec les résultats de nos déterminations de solubilité qui nous conduisent à formuler les conclusions suivantes :

1° La pulvérisation transforme la variété vitreuse d'anhydride arsénieux en sa variété octaédrique. Mais les vitesses de dissolution et les solubilités des variétés prismatique et octaédrique sont trop faibles et trop voisines pour qu'on puisse, par ce procédé, mettre en évidence une transformation possible de l'anhydride prismatique en anhydride octaédrique par pulvérisation.

2° Le degré de pulvérisation de l'anhydride arsénieux octaédrique ou prismatique est un facteur très important pour la rapidité de sa dissolution. La saturation peut être

obtenue en quelques heures avec une poudre porphyrisée, tandis qu'avec le même produit en cristaux de 50 à 100 microns de diamètre, la saturation n'est pas obtenue après trois mois d'agitation continue à 15°-18°.

En première approximation, il semble que la vitesse de dissolution varie comme l'inverse du rayon moyen des grains, conformément à la théorie (voir II^e partie, chap. iv).

3° Les solubilités de l'anhydride arsénieux octaédrique et prismatique sont très voisines, et à grosseur de grains égale, leurs courbes de solubilité se suivent de très près. La solubilité propre de l'anhydride vitreux est beaucoup plus grande que celle des deux autres variétés.

4° Enfin, quelle que soit la variété d'anhydride arsénieux à laquelle on ait à faire, quel que soit l'état de division de ce corps, et même si la solution a été sursaturée par ébullition, on tend toujours vers un équilibre commun ne dépendant que de la température et qui correspond à la solubilité de la variété octaédrique.

SOUFRE

On connaît plusieurs variétés allotropiques de soufre : deux sont cristallisées (les variétés orthorhombique et clinorhombique), solubles dans le sulfure de carbone, l'autre est amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone.

La variété stable à la température ordinaire (au-dessous de 95°,6) est la variété orthorhombique, soluble dans le sulfure de carbone (37 gr. 15 de soufre dans 10 grammes de sulfure de carbone à 15°).

La variété clinorhombique, stable entre 95°,6 et 120°, est très instable à la température ordinaire. Au contraire, le soufre amorphe insoluble, stable seulement à haute température est métastable à la température ordinaire, et se conserve pratiquement sans précaution.

Une des formes pharmaceutiques du soufre est le soufre sublimé ou fleurs de soufre, obtenu par refroidissement brusque de sa vapeur dans une grande chambre froide. Il n'est pas constitué par une espèce chimique définie; il n'est que partiellement soluble dans le sulfure de carbone tandis

que dans le même solvant la dissolution du soufre précipité ou du soufre en canon est totale en dessous de la saturation du liquide.

Comme l'ont remarqué M. BERTHELOT [17] et plus récemment TAUREL et GRIFFET [73] le soufre sublimé est formé de globules comprenant un noyau de soufre cristallisé, soluble dans le sulfure de carbone, entouré d'une pellicule, de soufre amorphe, insoluble dans ce même solvant. D'après HUERRE [43], le soufre insoluble existe dans la fleur de soufre en proportion comprise entre 9 et 40 %. Cette proportion serait d'autant plus faible que le produit serait de préparation plus ancienne.

Ayant constaté d'abord que la pulvérisation ne modifiait en rien la solubilité dans le sulfure de carbone du soufre orthorhombique, nous nous sommes efforcé de voir si la pulvérisation du soufre insoluble ne le ferait pas évoluer vers un état allotropique plus stable : la forme orthorhombique soluble. Les essais que nous avons entrepris pour vérifier cette hypothèse ont eu un plein succès.

Nous avons d'abord épuisé au Kumagawa par du sulfure de carbone exempt de soufre, 25 grammes de fleurs de soufre. Le soufre resté dans la cartouche ne cédait plus rien au sulfure de carbone. Ce produit était alors constitué par les enveloppes des globules de soufre, vidées de leur contenu. Il se présentait sous la forme d'une poudre extrêmement légère, voltigeant facilement au moindre courant d'air.

Nous en avons pulvérisé au mortier d'agate 350 milligrammes, en plusieurs fois, en prolongeant plus ou moins l'opération.

Après chaque broyage, le produit était épuisé au sulfure de carbone, et le liquide évaporé fournissait un globule de soufre cristallisé soluble qu'on pesait. On s'assurait que la même quantité de solvant pur s'évaporerait sans résidu.

A la suite de ces essais, qui nous ont donné près de 30 milligrammes de soufre soluble, nous pouvons conclure que la pulvérisation transforme le soufre insoluble dans le sulfure de carbone en soufre soluble, c'est-à-dire en la forme stable, et que cette transformation est proportionnelle au temps de pulvérisation (10 % environ du produit pulvérisé, en 30 minutes, dans les conditions où nous opérions). Nous avons fait alors une deuxième expérience. Nous avons d'abord épuisé au Kumagawa par le sulfure de carbone 125 grammes d'un

échantillon de soufre sublimé en fleur; nous avons obtenu 18 grammes de soufre insoluble, soit un rendement de 14,4 % en soufre insoluble.

Puis nous avons introduit une partie de ce soufre insoluble dans un tube d'acier cimenté fermé à ses deux extrémités par des chapeaux filetés. Ce tube avait 20 centimètres de longueur et 3 centimètres de diamètre environ; il contenait une dizaine de billes d'acier de 9 millimètres de diamètre. Le tube se trouvait assujéti à tourner, autour d'un axe normal à son axe géométrique, de telle façon que les billes frappaient, environ toutes les cinq secondes, les extrémités, et exerçaient ainsi un pilonnage régulier et répété du soufre contenu dans le tube.

Un premier essai effectué avec ce tube nous a permis de préparer 148 milligrammes de soufre soluble à partir de deux grammes de soufre insoluble, après 48 heures de broyage dans le tube. Nous avons alors mis en expérience 5 grammes de soufre insoluble et nous avons, de temps à autre, fait des prises de 0 gr. 500 que nous avons traitées 30 minutes par 10 centimètres cubes de sulfure de carbone. Le résidu était ensuite lavé deux fois avec 5 centimètres cubes de sulfure de carbone, les solvants évaporés et le soufre obtenu pesé.

Après 4 jours nous avons retiré 61 mgr. de soufre soluble, soit 12,2 %.

Après 8 jours nous avons retiré 83 mgr. de soufre soluble, soit 16,6 %.

Après 12 jours nous avons retiré 180 mgr. de soufre soluble, soit 36 %.

Après 25 jours nous avons retiré 285 mgr. de soufre soluble, soit 57 %.

Nous n'avons pas jugé utile de prolonger l'opération, mais nous croyons que nous serions arrivé à une transformation totale ou presque du soufre insoluble en soufre soluble au bout d'un temps suffisamment long.

Dans ce dernier essai, on voit bien que la quantité de soufre soluble formée est approximativement proportionnelle au temps de pulvérisation. L'irrégularité des chiffres obtenus tient vraisemblablement au fait que le soufre s'agglomère rapidement au fond du tube et qu'ensuite ce sont toujours les mêmes portions qui sont pilonnées; du reste, plus la quan-

tité de produit transformé est grande, moins l'action mécanique est effective, puisqu'elle s'exerce en partie sur des produits déjà transformés.

Ce résultat peut être rapproché de celui de W. SPRING [69] qui avait seulement réussi à transformer instantanément du soufre clinorhombique en soufre orthorhombique en le soumettant à une pression de 5.000 atmosphères à la température de 13°. Nous pouvons tirer de nos expériences les conclusions suivantes :

1° Au mortier d'agate, en 10 minutes, on transforme, suivant l'énergie avec laquelle on opère le broyage, 1,5 à 4 % du soufre insoluble en soufre soluble. Le résidu de soufre insoluble, soumis à une nouvelle pulvérisation, continue de se transformer dans la même proportion. En une heure, soit en une seule opération, soit en plusieurs tournées de broyage, suivies d'épuisement, on transforme environ 25 % du produit.

2° Par agitation modérée, dans un tube d'acier constituant un petit broyeur à billes, on arrive à un rendement de 55 % du soufre insoluble transformé en soufre soluble, en moins d'un mois. Ici encore, on constate que le rendement de la transformation est fonction de l'action mécanique utilisée.

B. — Modifications d'une substance organique

1° *Racémisation*

La combinaison d'un stéréoisomère droit avec son inverse optique gauche, pour donner la combinaison moléculaire racémique, inactive sur la lumière polarisée, se produit généralement avec un dégagement de chaleur appréciable. Du point de vue énergétique, la racémisation est donc, dans une certaine mesure, comparable à la transformation d'une forme allotropique instable ou métastable en une forme plus stable. Dans ces conditions, on peut se demander si la pulvérisation à sec, qui provoque de telles transformations allotropiques, n'est pas capable de provoquer aussi la racémisation de certains corps optiquement actifs.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré, après une longue pulvérisation, le pouvoir rotatoire d'un certain nombre de corps susceptibles de se racémiser, les uns très facilement (*l* hyoscyamine) d'autres plus difficilement (*d* amygdaloside, *d* acide tartrique, *d* émétique). La même expérience sera faite implicitement quelques pages plus loin avec les glucoses α et β (droits). Elle sera étendue au saccharose (droit), au β méthylglucoside (gauche), à la cocaïne (gauche), dans le troisième chapitre.

HYOSCYAMINE

L'hyoscyamine, en solution dans divers solvants, se racémise avec une grande facilité sous l'action de la chaleur, pour donner de l'atropine. Nous avons voulu voir si une pulvérisation prolongée ne pouvait pas provoquer un abaissement du pouvoir rotatoire de l'hyoscyamine, signe de sa transformation en atropine, son isomère racémique inactif.

Notre échantillon d'hyoscyamine dégageant par pulvérisation une forte odeur nicotinique et fondant à 106° (Codex : 108°) nous l'avons purifié par la méthode de MM. GORIS et COSTY [35] dans laquelle on effectue une série de dissolutions dans le benzène bouillant suivies de recristallisations

par refroidissement. L'hyoscyamine et l'atropine sont beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid dans le benzène, mais l'atropine est encore notablement soluble à 15°, tandis que l'hyoscyamine l'est bien moins à cette température. Il en résulte que par refroidissement, seule l'hyoscyamine cristallise. Après plusieurs recristallisations, effectuées de cette manière, notre échantillon avait un point de fusion de 108° au bloc Maquenne, et l'odeur de nicotine avait disparu.

En solution à 4 % dans l'alcool absolu, nous avons observé une déviation de $-1^{\circ}38'$ à $-1^{\circ}40'$ avec un tube de deux décimètres, ce qui donne $[\alpha]_D = -20^{\circ},41$ à $20^{\circ},83$. Dans les mêmes conditions, les auteurs cités plus haut donnent $[\alpha]_D = -20^{\circ},72$.

Nous avons alors pulvérisé au mortier d'agate, pendant 30 minutes, notre échantillon. Au cours de cette pulvérisation nous avons perçu une très légère odeur nicotinique. Au polarimètre dans les mêmes conditions que plus haut nous avons obtenu encore une déviation $\alpha = -1^{\circ}38'$ à $1^{\circ}40'$.

On peut conclure qu'une pulvérisation de 30 minutes à la température du laboratoire n'a aucune influence sur le pouvoir rotatoire de l'hyoscyamine et qu'il n'y a eu par conséquent aucune racémisation.

MM. GORIS et COSTY, dans leur travail, ont remarqué que l'hyoscyamine commence à se transformer en atropine à 106° et que la transformation est totale à 118°.

Nous avons essayé d'ajouter l'action de la pulvérisation à celle de la chaleur. Pour cela, nous avons mis à l'étuve à 97° pendant 3 heures deux échantillons d'hyoscyamine. L'un des échantillons a été sorti 10 fois durant son séjour à l'étuve et chaque fois pulvérisé énergiquement et rapidement au mortier d'agate chaud dans lequel il se trouvait. Après cette opération nous avons trouvé pour les deux échantillons une déviation de la lumière polarisée de $-1^{\circ}38'$ à deux minutes près dans un sens ou dans l'autre, soit $[\alpha]_D = 20^{\circ},41$. La pulvérisation n'a eu ici encore aucune action accélératrice de la racémisation de l'hyoscyamine, qui a fort bien supporté un séjour de 3 heures à 97°.

Nous concluons donc à l'action négative de la pulvérisation sur l'hyoscyamine tant à froid qu'à une température proche de celle où ce corps commence à se racémiser.

Il semble que la racémisation ne puisse être provoquée que par une température proche de celle du point de fusion

de l'hyoscyamine ou par un changement d'état physique. C'est ainsi que nous avons constaté que non seulement après une dissolution dans le chloroforme, comme l'ont montré MM. GORIS et COSTY, mais encore après une dissolution dans l'éther acétique et l'alcool, une température de 97° prolongée durant 3 heures abaisse le pouvoir rotatoire de l'hyoscyamine. La racémisation est alors provoquée à la fois par la chaleur et par les traces de solvant incluses dans les cristaux.

AMYGDALOSIDE

LESURE [48] signale qu'une solution à 1 % d'amygdaloside, après un passage de 30 minutes dans un autoclave à 120°, voit son pouvoir rotatoire passer de $-48'$ à -1° , l'observation étant faite avec un tube polarimétrique de 2 décimètres de longueur. Il explique ce phénomène par une isomérisation de l'amygdaloside en isoamygdaloside, qui a un pouvoir rotatoire spécifique de $[\alpha]_D = -51,4$ contre $[\alpha]_D = -39,7$ pour l'amygdaloside. L'alcalinité et la chaleur seraient responsables de cette isomérisation.

Nous avons cherché à voir quelle serait l'action de la pulvérisation sur le pouvoir rotatoire de l'amygdaloside (nous verrons d'autre part plus loin que la pulvérisation n'a aucune influence sur l'amygdaloside au point de vue de l'hydrolyse).

Nous avons trouvé une déviation de $-1^\circ 32'$ sur une solution à 2 %, mise dans un tube polarimétrique de 2 décimètres de long, à 16°. De l'amygdaloside pulvérisé 1 heure a donné dans les mêmes conditions une déviation comprise entre $-1^\circ 25'$ et $-1^\circ 40'$. Il a été impossible de faire une meilleure lecture, la solution étant devenue trouble et jaunâtre. Ces résultats permettent malgré tout de conclure à l'action négative de la pulvérisation ou plus exactement à une action non décelable dans les conditions de l'expérience. *Il n'y a eu ni racémisation, ni isomérisation.*

ACIDE TARTRIQUE ET EMÉTIQUE

Une pulvérisation de 30 minutes ne modifie pas le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique droit ordinaire, utilisé en pharmacie. En solution aqueuse à 20 % nous avons trouvé $[\alpha]_D^{18} = +11^{\circ},9$ pour l'échantillon pulvérisé comme pour celui qui ne l'était pas. Le Codex indique $[\alpha]_D^{15} = +12^{\circ},4$.

Le Codex 1908 (page 50) indique que le pouvoir rotatoire spécifique de l'antimoniotartrate acide de potassium est $[\alpha]_D = +136^{\circ},7$ sans spécifier la concentration de la solution, ni la température.

Nous avons trouvé en solution aqueuse à 8 %, tant sur la poudre pulvérisée 30 minutes, que sur celle qui ne l'était pas, $[\alpha]^{18} = +142^{\circ},54$.

2° Tautomérisation

PASSAGE D'UNE FORME TAUTOMÈRE A UNE AUTRE GLUCOSE α ET GLUCOSE β

DUBRUNFAUT [32] et à sa suite de nombreux auteurs ont décrit le phénomène de la mutarotation du glucose et montré son importance. Plus tard C. TANRET [72] l'a rattaché à l'existence de trois variétés tautomères de glucose qu'il a isolées.

Dans la nomenclature actuellement en usage (M. BRIDEL [21]), ce sont :

1) le glucose α (α glucopyranose) (α glucose de TANRET) qui est le glucose ordinaire; cet hexose possède, en solution aqueuse, immédiatement après sa dissolution, un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = +110^{\circ}$. Ce chiffre s'abaisse ensuite lentement avec le temps, à la température ordinaire, et très rapidement à l'ébullition ou en présence de traces d'ammoniaque, pour atteindre finalement la valeur définitive: $[\alpha]_D = +52^{\circ},75$.

2) le glucose β (β glucopyranose) (γ glucose de TANRET) qui constitue la forme à pouvoir rotatoire minimum, variant suivant les auteurs entre $[\alpha]_D = +17^{\circ},5$ et $+22^{\circ},5$ pour les solutions fraîchement préparées. Le pouvoir rotatoire évoluant ensuite vers la même valeur que pour le glucose α .

3) enfin TANRET dénommait glucose β une variété qui prend immédiatement son pouvoir rotatoire final $[\alpha]_D = +52^{\circ},75$, sans présenter le phénomène de mutarotation.

Le glucose α et le glucose β , en solution aqueuse, donnent donc spontanément, après quelques heures, le même pouvoir rotatoire final. Cette déviation de la lumière polarisée ne correspond pas à la formation d'un corps défini, mais à un équilibre stable en solution aqueuse entre le glucose α (36,8 %) et le glucose β (63,2 %). Le glucose donnant immédiatement son pouvoir rotatoire, que TANRET croyait être un corps défini, n'est qu'un mélange de glucose α et de glucose β , correspondant déjà, à l'état solide, à l'équilibre stable en solution aqueuse. On sait d'ailleurs aujourd'hui que la mutarotation est toujours provoquée par l'existence de plusieurs formes tautomères. L'équilibre entre ces différentes formes, régi par la loi d'action des masses, est indépendant de la forme tautomère prise pour point de départ, mais dépend de la concentration, de la température, et de la nature du solvant. La vitesse d'établissement de l'équilibre dépend de la température et de la nature des composés chimiques accessoires présents dans la solution.

Nous avons voulu voir si la pulvérisation prolongée à sec pouvait provoquer une tautomérisation totale ou partielle de l'une des variétés de glucose. Pour cela nous avons d'abord préparé nos échantillons en utilisant les procédés suivants:

1) Pour le glucose α , nous avons fait cristalliser du glucose pur, à partir de sa solution aqueuse concentrée, à la température ordinaire. Nos échantillons nous ont donné, 5 minutes après leur dissolution, des pouvoirs rotatoires compris entre $[\alpha]_D = +107^\circ$ et $+108^\circ$ et, en moins de 6 heures, le pouvoir rotatoire final était obtenu ($[\alpha]_D = +52^\circ,66$).

2) Nous avons préparé le glucose β suivant les indications de W. MANGAM et S. ACRÉE [51]. On fait dissoudre 1 partie de glucose α dans 2,5 parties de pyridine anhydre bouillante. On filtre à chaud et laisse refroidir la solution. Elle abandonne à la température ordinaire, en 12 heures, un produit qui est une combinaison de glucose et de pyridine, molécule à molécule. Après essorage sur Buchner et lavage à l'éther, on chasse la pyridine soit dans le vide sulfurique, soit à l'étuve à 100° . On obtient ainsi le glucose β . Dans une première série de préparations, en suivant exactement les indications de W. MANGAM et S. ACRÉE, nous avons eu des produits microcristallins de belle apparence avec de bons rendements, mais comme les auteurs eux-mêmes, nous n'avons pas pu aboutir au glucose β , rigoureusement exempt de la

variété α et ayant donc le pouvoir rotatoire minimum. Nos échantillons donnaient un pouvoir rotatoire compris entre $[\alpha]_D = +21,8$ et $+28^\circ$ 2 minutes après leur dissolution dans l'eau.

En employant la même technique de préparation, mais avec une pyridine riche en homologues supérieurs (T_{eb} : 115° - 125°), nous n'avons pas obtenu de cristallisation en 12 heures, mais seulement après un temps beaucoup plus long. Au bout de 20 jours, la cristallisation ayant cessé, nous avons essoré et lavé à l'éther le produit. Une partie est restée ensuite dans le vide sulfurique pendant 24 heures et une autre dans l'étuve à 100° durant 3 heures. Nous avons obtenu ainsi des glucoses β d'une grande pureté. En effet, nous avons trouvé $[\alpha]_D = +19^\circ,33$ pour le glucose β ayant séjourné à l'étuve et $[\alpha]_D = +20^\circ$ pour celui séché dans le vide sulfurique, 5 minutes après leur dissolution. En quelques heures, on atteint sensiblement l'équilibre avec ces échantillons. ($[\alpha]_D = +52^\circ,3$).

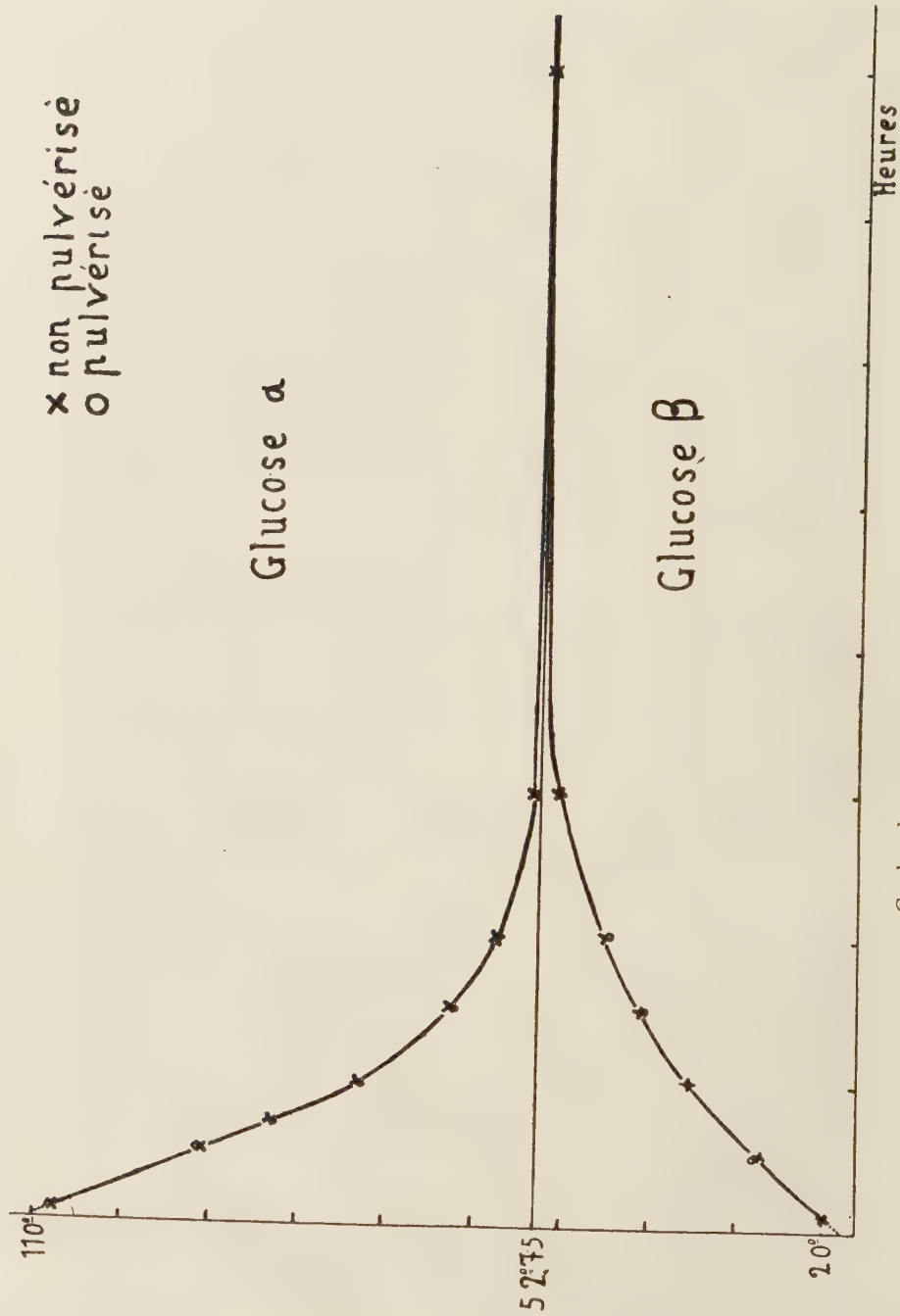
Il semble donc que l'on obtienne un glucose β d'autant plus pur que la cristallisation est plus lente. Cette méthode présente l'avantage de fournir facilement une grande quantité de glucose β très pur.

A partir des glucoses α et des glucoses β purs, nos expériences de pulvérisation ont été conduites de la manière suivante:

Nos échantillons ont été pulvérisés énergiquement au mortier d'agate, 20 à 30 minutes, puis mis en solution aqueuse à 5 %. Une solution analogue était simultanément préparée avec un témoin non pulvérisé. Les deux solutions étaient ensuite observées comparativement. Nos tubes polarimétriques étaient d'une longueur égale à 20 centimètres et la température était de 17° à 19° . L'évolution du pouvoir rotatoire de chacune des deux solutions était suivie pendant une dizaine d'heures.

La figure ci-contre, dans laquelle les courbes sont assemblées, montre qu'aux erreurs d'expérience près, il est impossible de distinguer les courbes de glucose α pulvérisé et non pulvérisé. Il en est de même en ce qui concerne les glucoses β pulvérisé et non pulvérisé.

La pulvérisation, malgré le broyage énergique subi par la substance, n'a donc provoqué aucune tautomérisation de l'une ou l'autre de ces deux variétés de glucose.



Courbes de mutarotation du glucose α et du glucose β .

CHAPITRE II

REACTIONS CHIMIQUES PRODUITES PAR PULVERISATION A SEC

Conformément au vieil adage: « *Corpora non agunt, nisi soluta* », il est, en général, admis que la plupart des corps ne réagissent les uns sur les autres, à la température ordinaire, qu'en solution, c'est-à-dire à l'état ionisé, au moins en chimie minérale.

Aussi le pharmacien mélange-t-il ou comprime-t-il des mélanges de produits chimiques secs, qui en solution réagiraient, sans qu'il se produise pour cela de réaction chimique apparente. On soumet ainsi le mélange acide tartrique et bicarbonate de soude à de fortes pressions pour en faire des comprimés, sans qu'il y ait dégagement d'anhydride carbonique.

On connaît cependant de nombreux exemples de réactions ayant lieu à froid entre corps secs. On sait que l'iode s'unit au mercure par simple mélange pour donner des composés définis (l'iodure mercurieux ou l'iodure mercurique, suivant les proportions des deux corps simples entrant en jeu).

On sait aussi que la pulvérisation de l'iodure de potassium avec le sublimé donne lieu à l'apparition de biiodure de mercure rouge et que la pulvérisation de la chaux vive avec le chlorure d'ammonium laisse dégager une odeur d'ammoniaque, indice de la réaction. On peut prévoir en outre que de nombreuses réactions entre corps solides nous échappent par suite du manque d'indice de la formation des nouveaux composés.

Quel est le processus de ces réactions et sous quelle influence se produisent-elles? On est à priori en droit de se demander si elles sont dues à la pression exercée, à l'élévation locale de la température, à l'humidité de l'atmosphère, à l'eau de cristallisation des produits, ou encore à d'autres causes.

Les auteurs, qui se sont occupés de ces questions, n'ont pas d'opinion concordante et ils proposent de nombreuses hypothèses.

1° Ainsi pour W. SPRING [69] ces réactions sont en général déterminées par la condensation moléculaire favorisée par la pression (d'où augmentation de densité), mais, comme nous le verrons plus loin, Mme MATHIEU, M. MATHIEU et PAIC [53], grâce à l'étude des structures cristallines, par les rayons X, de mélanges de sels, avant et après trituration, ont pu observer que plusieurs sels simples peuvent donner un sel complexe et inversement, sans qu'il y ait obligatoirement diminution du volume moléculaire. Dans ces conditions, la pression ne peut être considérée comme facteur déterminant.

2° L. H. PARKER [59] et DE CORNINCK et ARZALIER [30] pensent que la réaction est due à une élévation locale de la température, avec fusion partielle.

3° Pour TAMMANN et son école [71], les solides juxtaposés ne réagissent qu'à partir d'une certaine température. Ces auteurs émettent l'hypothèse d'une dilatation non isotrope des cristaux, augmentant la mobilité des atomes dans le cristal, par distorsion de la maille cristalline. A chaque réaction correspondrait une température critique minima.

De nombreux auteurs: J. A. HEDWALL [40], HEDWALL et HENBERGER [41]), STERLING, B. HENDRICKS [42], ont adopté cette manière de voir.

4° Mais, d'après E. P. PERMAN [62], les réactions entre sels solides sont essentiellement de même nature que celle des sels en solution et ne peuvent avoir lieu qu'en présence d'une trace d'eau. D'après cet auteur, l'iodure de potassium ne réagit plus sur le bichlorure de mercure, si on a soin d'opérer dans le vide, après dessiccation prolongée des sels à l'aide de l'anhydride phosphorique.

A sa suite, BALAREW [12] pense que des traces d'eau sont indispensables et que les réactions obtenues par TAMMANN ne

sont que des réactions en phase liquide ou gazeuse à la surface des cristaux par adsorption d'humidité.

H. CARLSOHN et F. WERNER [24] admettent eux aussi l'importance capitale de l'eau.

5^e Cependant, SEMENOFF et SCHALNIKOFF [67], par des expériences fort bien conduites, ont pu obtenir du sulfure de cadmium et du sulfure de sodium à partir de soufre, de cadmium et de sodium, en l'absence de toute trace d'humidité.

Ces substances sont évaporées simultanément dans un vide poussé, et les vapeurs condensées sur une surface refroidie dans l'air liquide. Dans ces conditions, on obtient un mélange solide homogène *sans réaction chimique*. Si, en maintenant le vide, on laisse alors la température remonter lentement, la combinaison se déclenche brusquement à une température déterminée, caractéristique de la réaction envisagée, au sein de la phase solide et en l'absence, évidemment, de toute trace d'eau, de toute pression et de toute élévation locale de température.

Du point de vue théorique, cette expérience montre que les réactions entre corps solides peuvent, dans certains cas, avoir lieu par simple contact, au-dessus d'une température critique minima, variable avec chaque réaction. Par contre, dans d'autres cas, la présence de traces d'eau est absolument nécessaire.

Quoi qu'il en soit, nous nous contenterons dans les pages qui vont suivre de rechercher quelles sont les réactions qui ont lieu, à la température ordinaire, par pulvérisation à l'air, sans précautions exceptionnelles, de produits chimiques simplement séchés à l'air ou à l'étuve à 100°.

Ces conditions sont, en effet, les seules qui intéressent le pharmacien et le chimiste, dans la pratique courante.

A. — Combinaison de deux corps simples
pour en faire un corps composé (*sans élimination*).

Nous ne citerons que des exemples classiques. Ainsi la préparation de l'iodure mercurieux du Codex 1908, que l'on obtient par simple trituration de l'iode et du mercure, dans un mortier de porcelaine ou de verre, en présence d'alcool nécessaire pour former une pâte. La masse s'échauffe. On continue à triturer jusqu'à ce que le mercure ait entièrement disparu et que la masse, d'abord rouge brun, ait pris finalement une couleur vert foncé.

L'addition d'alcool [47] est destinée à favoriser la dissolution de l'iode, à régulariser la combinaison avec le mercure et empêcher une élévation brutale de la température. On obtient toutefois très bien du proto-iodure et du biiodure de mercure par simple trituration, sans l'aide de l'alcool; la réaction étant exothermique, un thermomètre mis au sein de la masse indique une élévation de température très notable, qui varie avec la quantité de produit mise en œuvre. Il se forme d'abord de l'iodure mercurique, que l'on peut enlever par dissolution dans l'alcool, et après une plus longue pulvérisation en présence d'un excès de mercure, du proto-iodure de mercure. Le changement de couleur permet bien de suivre ces réactions.

D'une manière analogue, on prépare par action directe du soufre sur le mercure à froid, par simple trituration, le sulfure noir de mercure, autrefois appelé **ethiops minéral**. On part de 5 parties de mercure pour une de soufre. Si on purifie ce sulfure par sublimation, on le transforme en sa variété allotropique rouge, qui donne de belles aiguilles (cinabre artificiel).

L'iodure d'arsenic et l'iodure d'antimoine peuvent aussi être obtenus par union directe d'iode sublimé et d'arsenic ou d'antimoine, à la suite d'une pulvérisation prolongée.

**B. — Union de deux composés chimiques
pour en former un seul
ou scission d'un composé en plusieurs autres.**

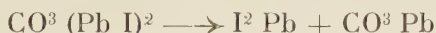
Mme MATHIEU, M. MATHIEU et PAIC [53] ont décelé une série de réactions, se produisant par pulvérisation à l'état solide.

Par l'identification des diagrammes fournis par l'analyse cristalline aux rayons X de produit avant et après pulvérisation, ils ont mis en évidence les réactions suivantes :



Le composé répondant à la formule $\text{SO}^3 3 \text{ OHg}$, mentionné dans le travail que nous venons de citer, n'est autre que le turbith minéral, que l'on prépare habituellement par action de l'eau chaude sur le sulfate mercurique (Codex 1884). On voit que ce composé peut être obtenu par trituration à sec et à froid du sulfate mercurique et de l'oxyde jaune de mercure employés en quantités théoriques.

Les auteurs, cités plus haut, signalent aussi le cas de la dissociation de l'iodocarbonate de plomb.



L'apparition de la couleur jaune de $\text{I}^2 \text{ Pb}$ est l'indice de la réaction. Ces auteurs se posent alors la question de savoir si une relation existe « entre la marche de ces réactions se produisant à l'état solide et les volumes moléculaires de chacun des deux membres des réactions formulées » et, après avoir discuté ce point de vue, ils concluent que : « Les réactions provoquées par le broyage au mortier ne sont pas celles qui tendent à diminuer le volume moléculaire du système, c'est-à-dire à accroître sa densité moyenne par suite de la pression développée dans le broyage. Il semble impossible d'appliquer à des réactions chimiques, se produisant dans les conditions décrites, entre solides, les lois de la thermodynamique, à cause de la multiplicité des facteurs pouvant intervenir. Citons seulement le rôle de traces d'eau, la teneur plus ou moins grande qu'ont les substances à cristalliser. »

C. — Cas de quelques produits chimiques minéraux
utilisés en pharmacie.

SUBLIMÉ

Le sublimé corrosif, après 30 minutes de pulvérisation, contiendrait d'après certains auteurs du calomel [11, *loc. cit.*]. Nous avons recherché qualitativement ce calomel dans le sublimé en dissolvant dans l'éther, et en versant le liquide sur un petit filtre sans plis, qui est lavé abondamment avec de l'éther. De l'ammoniaque versé ensuite sur le filtre fait apparaître une teinte gris noirâtre très nette, en présence de calomel. Nous avons préalablement éprouvé la sensibilité de cette réaction qui donne encore un résultat nettement positif au 1/500^e, c'est-à-dire avec un mélange contenant 2 milligrammes de calomel pour 1 gramme de sublimé. Au 1/1.000^e il est délicat de conclure. Or, sur 1 gramme de sublimé pulvérisé pendant environ 1 heure dans un mortier d'agate, il n'a pas pu être décelé par ce moyen de traces de calomel. Nous avons renouvelé l'essai sur 5 grammes de sublimé pulvérisés pendant le même temps; l'ammoniaque n'a fait apparaître aucune teinte brun noirâtre sur le filtre.

Nous avons alors eu recours à une autre méthode. Le calomel donne lieu à une fluorescence intense rouge orange, quand on le soumet aux rayons ultra-violets. Le sublimé, par contre, reste obscur. Cette fluorescence est visible encore avec un sublimé renfermant 1 % de calomel. Malgré la bien moins grande sensibilité de cette seconde méthode, nous avons soumis le sublimé pulvérisé au rayonnement de la lampe à vapeur de mercure; aucune fluorescence n'est apparue, ce qui à première vue semble nous autoriser à conclure que l'échantillon ne renfermait pas 1 % de calomel. Cette conclusion donne lieu toutefois à une réserve essentielle. En effet, comme nous le montrerons plus tard, la pulvérisation exerce une influence notable sur la fluorescence du calomel, qui s'affaiblit à mesure que la porphyrisation se prolonge. Il en résulte que la méthode chimique reste bien plus sûre. Ses seuls résultats permettent d'affirmer que *le bichlorure de mercure broyé énergiquement pendant une heure ne subit, à 1/1.000^e près, aucune transformation en protochlorure.*

CALOMEL

Inversement nous avons recherché si le calomel longtemps pulvérisé ne se transformerait pas partiellement en sublimé. Nous avons comparé les produits pulvérisés à des poudres contenant 1 centigramme, 5 milligrammes, 2 milligrammes et 1 milligramme de sublimé par gramme de calomel. Ces poudres étaient épuisées par l'éther que l'on évaporait ensuite. Le résidu était repris par 1 centimètre cube d'eau tiède dans laquelle on plongeait une petite lame de cuivre, qui noircissait dans les trois premiers tubes. La méthode est donc sensible au $1/500^e$. 5 grammes de calomel pulvérisés au mortier d'agate pendant 45 minutes ne cèdent rien à l'éther et la lame de cuivre conserve son éclat. Nous avons, d'autre part, utilisé une autre technique, qui s'est avérée encore plus sensible. Le produit est encore épuisé par l'éther et le résidu de l'évaporation de l'éther est repris par 2 centimètres cubes d'eau, auxquels on ajoute 2 centimètres cubes d'une solution saturée d'hydrogène sulfuré. Le liquide placé dans de petits tubes prend une teinte brun noirâtre par suite de la formation de sulfure noir de mercure, si l'éther a dissous du sublimé ou un sel de mercure soluble dans ce liquide. Ayant vérifié que cette réaction était négative avec notre échantillon de calomel, nous avons constaté que 1 milligramme de sublimé se retrouve fort bien dans 1 gramme de calomel, par cette méthode.

5 grammes de calomel pulvérisés au mortier pendant une heure n'ont donné lieu à aucune coloration du liquide. *Il n'y a donc eu aucune transformation à $1/1.000^e$ près du protochlorure en bichlorure de mercure.* Même en admettant qu'une transformation ait lieu en dessous de ce pourcentage, on ne peut pas l'accuser d'être responsable d'accidents toxiques. Du reste, pratiquement, le calomel ne subit jamais une action mécanique aussi intense.

Nous avons noté, d'autre part, que le calomel prend une couleur blanc verdâtre au cours de la pulvérisation, ce qui pourrait être l'indice d'un changement de structure physique, aucune des propriétés chimiques ne semblant varier simultanément.

KERMÈS

Le kermès se transforme-t-il partiellement par porphyrisation en soufre doré d'antimoine [11, *loc. cit.*] ?

Comme nous allons le voir, il est plus difficile de répondre à cette question qu'aux précédentes.

Depuis les recherches de M. J. BOUGAULT [18] sur la composition chimique du kermès, on sait que le produit du Codex, préparé par voie humide selon le procédé CLUZEL, est un mélange de trisulfure d'antimoine amorphe et de pyroantimoniate de sodium cristallisé, mélange en proportion assez constante, si l'on s'astreint à des conditions de préparation toujours identiques. En effet, la quantité de pyroantimoniate contenue dans le produit est fonction de l'oxydation que le kermès a subi durant le cours de sa préparation et M. J. BOUGAULT a montré l'importance capitale de l'ébullition au contact de l'air sur la teneur en pyroantimoniate. Si, depuis ce travail, la composition du kermès est bien établie, il n'en est pas de même de celle du soufre doré d'antimoine, qui correspond bien sensiblement à la composition centésimale $S^5 Sb^3$, mais n'en est pas moins, pour divers auteurs, qu'un mélange de soufre, de trisulfure et de pentasulfure d'antimoine, et pour d'autres, qu'une solution solide de soufre dans le tétrasulfure ou dans le trisulfure, ou enfin une combinaison moléculaire facilement dissociable de plusieurs de ces corps [27] [45] [68].

Quoi qu'il en soit, et malgré l'incertitude où l'on se trouve sur la composition exacte de ce produit, deux faits expérimentaux semblent bien admis: le premier est que le soufre doré cède du soufre au sulfure de carbone, le second est la solubilité notable du pentasulfure dans l'ammoniaque à froid.

Nous nous sommes basés sur ces deux faits pour effectuer notre recherche.

S'il est exact que le kermès longtemps trituré donne du soufre doré d'antimoine, on doit constater après trituration une augmentation de la teneur du produit en soufre soluble dans le sulfure de carbone, et le pentasulfure formé, soluble dans l'ammoniaque, doit pouvoir être mis en évidence dans le mélange des deux corps, par épuisement à l'ammoniaque et évaporation.

Nous avons donc préparé de nombreux échantillons de kermès, soit suivant la formule du Codex 1884, soit en faisant varier cette formule. D'autre part, nous avons également préparé des échantillons de trisulfure d'antimoine orangé par le procédé de BAUBIGNY [14]. Enfin du soufre doré a été préparé, soit par le procédé du Codex 1908 (formation d'un sulfoantimoniate, puis précipitation du pentasulfure par décom-

position de ce sulfosel, par un acide dilué), soit par précipitation à l'aide de l'acide acétique des eaux-mères de la préparation du kermès. Nous avons d'abord constaté que tous nos produits contenaient du soufre, en quantité voisine de 4 à 6 % pour le soufre doré, en quantité très variable pour le trisulfure d'antimoine et pour le kermès, suivant le mode de préparation de ces produits. Les échantillons contenant le plus de soufre (16 %) étaient des trisulfures d'antimoine préparés par précipitation à l'ébullition d'une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine par l'hyposulfite de sodium. On voit que, dans ces conditions, nous ne pouvions guère espérer tirer de conclusion précise de ces essais. Nous avons constaté seulement qu'un kermès contenant primitivement 9,94 % de soufre soluble dans le sulfure de carbone en contenait encore 9,90 % après 30 minutes de pulvérisation. Un autre échantillon à 2,9 % de soufre, après une heure de pulvérisation, en contenait encore 2,8 %; enfin, un kermès, épuisé préalablement au sulfure de carbone, ne cédait rien à ce solvant après 30 minutes de pulvérisation. Ces résultats semblent contredire formellement l'hypothèse énoncée plus haut.

Nous avons eu recours d'autre part à la solubilité dans l'ammoniaque. Un premier essai de solubilité dans l'ammoniaque du trisulfure d'antimoine orangé et du soufre doré nous a donné, après deux heures de contact des produits avec l'ammoniaque, puis filtration et évaporation, des résidus compris entre 8,3 et 10,5 % pour le trisulfure, et entre 64,7 et 68 % pour le pentasulfure. Un autre essai nous a montré que 17 % d'un échantillon de trisulfure était dissous dans l'ammoniaque en 1 jour et 32 % en 10 jours, et que 73 % d'un échantillon de pentasulfure était dissous en 1 jour et 85 % en 10 jours.

Avec un échantillon de kermès pulvérisé plus ou moins longtemps, nous avons trouvé:

Temps de contact avec l'ammoniaque	1 h.	30 h.	4 jours	12 jours
Kermès non pulvérisé . .	13,7 %	30,8 %	33,2 %	36,4 %
Kermès pulvérisé 30 min.	16,7 %	30,8 %	36,0 %	38,4 %
Kermès pulvérisé 1 h. 1/2	21,4 %			

Il semble donc: 1° que le kermès, pulvérisé ou non, a approximativement la même solubilité dans l'ammoniaque que le trisulfure d'antimoine; 2° que la pulvérisation aug-

mente la vitesse de dissolution, sans augmenter beaucoup la solubilité.

Ce kermès contenait 5,9 % de soufre soluble avant le traitement à l'ammoniaque, et il n'en contenait plus que 2 % après ce traitement. Le même kermès épuisé au sulfure de carbone nous a donné par traitement à l'ammoniaque les résultats suivants:

Temps de contact avec l'ammoniaque	30 h.	4 jours	12 jours
Kermès non pulvérisé	12,0 %	13,2 %	15,4 %
Kermès pulvérisé 30 minutes	12,8 %	13,6 %	15,9 %

Enfin, du kermès CLUZEL d'une autre origine nous a donné:

Temps de contact avec l'ammoniaque	2 h.	1 jour.	7 jours	18 jours
Kermès non pulvérisé ..	10 %	22 %	26,4 %	35,2 %
Kermès épuisé au S ² C, non pulvérisé	5,6 %	6 %	14,8 %	25,6 %
Kermès pulvérisé 1 heure	16,4 %			36,0 %
Kermès épuisé au S ² C après 1 heure de pulv.	8,8 %	22,4 %	24,2 %	28,4 %
Kermès épuisé au S ² C, pulv 1 h. + 5 % de S.	22,8 %	35,6 %		60,0 %

L'échantillon de kermès qui a servi à ces essais contenait 2,9 % de soufre soluble.

Nous avons essayé comparativement la solubilité dans l'ammoniaque du trisulfure d'antimoine et du pentasulfure avec et sans soufre. Dans un essai nous avons simplement ajouté le soufre par simple mélange et dans un autre essai par pulvérisation du mélange 30 minutes.

Temps de contact avec l'ammoniaque	1 jour	4 jours	12 jours
Sulfure d'antimoine orangé épuisé au S ² C	13,6 %		25,6 %
Le même + 4 % de soufre	24,8 %	32,8 %	49,6 %
Le même + 4 % de S. et pulv. 30 minutes	27,2 %	31,2 %	50,4 %
Soufre doré épuisé au S ² C	58,4 %	59,2 %	68,0 %
Le même + 4 % de soufre	71,2 %		71,2 %
Le même + 4 % de S. et pulv. 30 minutes	64,8 %	66,8 %	68,4 %

Ces résultats montrent donc que la teneur en soufre du kermès, du trisulfure d'antimoine orangé et du pentasulfure est un des principaux facteurs de leur dissolution dans l'ammoniaque et que la solubilité du kermès dans ce liquide est très voisine de celle du trisulfure d'antimoine. Le kermès pulvérisé semble un peu plus soluble dans l'ammoniaque que le même kermès non pulvérisé. Malgré tout nous ne pouvons pas conclure que cette augmentation minime de solubilité soit due à la transformation d'une faible quantité de pyroantimoniate ou de trisulfure du kermès en pentasulfure d'antimoine. Il semble plutôt qu'il y ait simplement augmentation de la vitesse de solubilité.

En résumé, nous sommes en droit de conclure que la pulvérisation ne semble provoquer aucune transformation du kermès en soufre doré. Il est probable que cette hypothèse avait été suggérée seulement par le changement de couleur du kermès au cours de sa pulvérisation. Sa couleur brun-violet évolue vers le brun-rouge, puis le brun-orangé, mais c'est là un phénomène purement physique, sur lequel nous reviendrons plus loin (deuxième partie).

D. — Réactions de double décomposition par trituration à sec.

Beaucoup de réactions de ce type sont classiques, ainsi celle de l'iodure de potassium sur le bichlorure de mercure. Dans ce cas, les deux sels dont on part étant incolores, tandis que l'un des sels formés, le biiodure de mercure, est rouge, on peut suivre la marche de la réaction en observant l'intensité de la coloration développée.

Nous passerons ainsi rapidement en revue les conditions de formation de divers sels colorés (I^2Hg , IHg , I^2Pb , IHg), en examinant l'influence de la nature des sels mis en contact.

Puis nous passerons au cas où les sels dont on part ne sont pas fluorescents, tandis que l'un des sels formés l'est avec assez d'intensité pour qu'on puisse déceler son apparition, en effectuant la trituration sous une lampe à rayons ultra-violets.

1° RÉACTIONS DE FORMATION DU BIIODURE DE MERCURE

La réaction a été positive avec la plupart des sels mercuriques et avec tous les iodures métalliques (sauf avec l'iodure de plomb; quant à l'iodure de bismuth, il donne faiblement la réaction). Elle a été négative, d'une part avec tous les dérivés organiques iodés essayés et d'autre part avec le cyanure de mercure. Il semble donc que la structure (ions simples, ions complexes ou molécules) à l'état solide des produits en contact ait une influence déterminante sur le phénomène. Le tableau suivant indique nos résultats.

	Cl ² Hg	OHg	Hg(CN) ²	Acétate mercurique	Benzoate mercurique
		Réaction accessoire			
IK	+		0	+	+
INa	+	+	0	+	+
INH ⁴	+	+	0	+	+
I ² Pb	0	0	0		
I ³ Bi	+	0	0		
	faiblement				
I ¹ Ag	+	0	0		
I ¹ Cu	+	0	0		
I ³ CH	0	0	0		
IO ³ H	0	0	0		
Aristol	0	0	0		
Tétra-iodo- phénol- phtaleïne	0	0	0		
Iodol	0	0	0		

2° RÉACTIONS DE FORMATION DE PROTOIODURE DE MERCURE

Sous l'influence de la pulvérisation à sec, nous avons également pu provoquer la formation d'iodure mercurieux, décelé par sa couleur verte. Nous avons eu une réaction positive avec : le calomel pulvérisé, et les iodures de potassium, sodium et ammonium; le nitrate mercurieux avec les mêmes iodures alcalins.

Les iodures d'argent, de plomb, de bismuth ont donné des réactions difficiles à apprécier, en raison de leur couleur propre.

L'iodoforme, la tétraiodophénolphtaléine, l'iodol n'ont rien donné avec le calomel et le nitrate mercurieux.

3° RÉACTIONS DE FORMATION D'IODURE DE PLOMB

Nous avons eu formation d'iodure de plomb jaune en pulvérisant les iodures alcalins avec le chlorure de plomb, le nitrate de plomb et de l'acétate neutre de plomb, et une réaction négative avec le carbonate de plomb.

4° RÉACTIONS DE FORMATION DE SELS HALOGÈNES D'ARGENT

Nous avons constaté que du nitrate d'argent fondu, pulvérisé 15 minutes avec du chlorure de sodium fondu, donnait une poudre blanche, qui devient noire à la lumière.

Le nitrate d'argent donne avec le bromure de potassium une poudre jaunâtre qui indique bien la formation du bromure d'argent après 5 minutes de pulvérisation. Par contre, le bromhydrate de quinine, le paradibromobenzène pulvérisés avec du nitrate d'argent ne donnent qu'une poudre parfaitement blanche. Il ne se fait donc pas de double décomposition dans ces deux cas. Les iodures de potassium, de sodium, d'ammonium et de cuivre pulvérisés avec du nitrate d'argent ont donné de l'iodure d'argent jaune.

L'iode, la tétraiodophénolphtaléine n'ont rien donné.

5° RÉACTIONS DONNANT UNE FLUORESCENCE

AUX RAYONS ULTRA-VIOLETS

Dans une seconde série de réactions, nous avons cherché à utiliser les rayons ultra-violetts pour déceler certaines doubles décompositions.

Cette méthode s'est montrée peu fertile par suite de la difficulté d'interprétation des résultats. La pulvérisation a, en effet, comme nous le verrons plus loin, une action assez marquée sur la fluorescence des poudres.

Nous avons donc effectué soit des réactions pouvant faire apparaître une fluorescence, soit inversement des réactions pouvant faire disparaître la fluorescence initiale du mélange non pulvérisé.

Signalons que ce procédé a déjà été utilisé par ROBL [65] pour mettre en évidence la formation de chlorure mercurieux à partir de bichlorure et de mercure.

Calomel. — Le protochlorure de mercure sous les rayons ultra-violetts s'illumine en orangé très intense. Nous avons pulvérisé du nitrate mercurieux et divers chlorures non fluorescents. Nous avons vu apparaître après pulvérisation du mélange des poudres, une fluorescence jaune d'abord, puis orangée. Les chlorures essayés étaient ceux de potassium, de sodium, d'ammonium, de plomb, de baryum.

Aucune fluorescence n'est apparue avec le chloral et le chlorate de potassium.

Inversement le calomel, pulvérisé avec du nitrate de potassium, perd rapidement de l'intensité de la fluorescence du mélange primitif et la fluorescence finale est approximative-

ment égale à celles des mélanges du nitrate mercurieux avec le chlorure de potassium, de sodium et d'ammonium.

La rapidité de l'atténuation de cette fluorescence est telle qu'elle ne peut pas être exclusivement attribuée à la perte de fluorescence du calomel par suite de la pulvérisation (voir plus loin, page 104).

Chlorure de plomb. — Le chlorure de plomb donne une fluorescence jaune clair; le mélange chlorure de potassium et azotate de plomb, qui n'est au début nullement florescent, le devient nettement après quelques minutes de pulvérisation.

E. — Incompatibilités dues à des réactions entre solides par simple pulvérisation.

Ces incompatibilités peuvent être classées de la manière suivante:

1° RÉACTIONS DE DOUBLE DÉCOMPOSITION ENTRE SELS MINÉRAUX

Le fait que des réactions peuvent se produire est le plus souvent sans importance, le mélange devant ultérieurement agir par les ions qu'il renferme, sans que la question se pose de savoir si les combinaisons d'anions et de cations ont subsisté ou si des permutations ont eu lieu. On ne peut donc parler d'incompatibilité que si la réaction produite a modifié l'aspect de la poudre. Tous les cas signalés au chapitre précédent peuvent être rangés dans cette catégorie.

2° RÉACTIONS ENTRE CORPS ORGANIQUES

Les exemples en sont beaucoup plus rares, sauf en ce qui concerne les dérivés phénoliques, qui, triturés ensemble, se liquéfient fréquemment. Il semble que dans ce cas il n'y ait pas seulement abaissement du point de fusion du mélange (ce qui serait banal), mais réaction chimique vraie. Nous n'avons pas abordé l'étude de ces réactions, qui ne sont plus à proprement parler des réactions par pulvérisation.

3° RÉACTIONS ENTRE COMPOSÉS ORGANIQUES ET MINÉRAUX

Nous devons citer la réaction que C. PADERI [57] a indiquée. Le calomel pulvérisé en présence d'antipyrine donne un composé organo-mercurique, qui ne se produit pas en présence d'eau et que l'auteur caractérise chimiquement. Enfin, citons l'incompatibilité à laquelle donne lieu la pulvérisation de la cocaïne et du calomel, comme l'indique R. GUYOT [39]. Il se forme une poudre noire. La pulvérisation du calomel donne du reste aussi une poudre noire avec les chlorydrates de cocaïne, d'héroïne, de morphine, de quinine, ainsi qu'avec la novocaïne. Il ne se produit rien avec l'ecgonine base.

4° RÉACTIONS VIOLENTES AVEC EXPLOSION

Nous laissons entièrement de côté les réactions d'explosion dues aux chocs pouvant se produire pendant la trituration (picrates, chlorate de potasse et matières oxydables, nitrate de potassium, soufre et charbon, etc.).

CHAPITRE III

REACTIONS D'HYDRATATION OU DE DESHYDRATATION QUE LA PULVERISATION POURRAIT FAVORISER

Le Codex signale que le saccharose soumis à une action mécanique énergique subit une faible interversion. Nous avons voulu vérifier si cette réaction d'hydrolyse se produit après une longue pulvérisation, et si de ce fait le pouvoir rotatoire du saccharose diminue.

Nous avons aussi cherché à déceler sur des corps facilement hydrolysables l'influence de la pulvérisation dans l'atmosphère du laboratoire.

Pour cela, nous avons cherché à caractériser l'acide salicylique dans l'aspirine après une longue pulvérisation de ce produit, l'acide cyanhydrique dans l'amygdalosite pulvérisé, la saligénine après pulvérisation du salicoside.

Nous avons enfin tenté de mettre en évidence, grâce au polarimètre, l'hydrolyse possible, sous l'influence de la pulvérisation, du β méthylglucoside, de l'hyocynamine, de la cocaïne base et de son chlorhydrate.

SACCHAROSE

Le Codex (page 698) [1], dans son édition de 1908, s'étend beaucoup plus que dans sa précédente édition de 1884 sur l'article: « *Sucre blanc officinal* ». Après avoir donné le pou-

voir rotatoire de ce produit et décrit son interversion, il signale que « le sucre s'intervertit dans une faible proportion lorsqu'il est soumis à une action mécanique énergique entraînant une élévation locale de température, au sciage, ou à la contusion, par exemple, ou encore lorsqu'il reste exposé pendant longtemps à l'action de l'atmosphère ». « C'est ainsi que le sucre pulvérulent (semoule grosse, semoule, sucre glace) est trouvé chargé d'un peu de glucose et de lévulose. »

Nous avons cherché à mettre en valeur cette hydrolyse sur du sucre de betterave que nous avons purifié par cristallisation dans l'eau. Nous avons obtenu avec ce saccharose, grossièrement broyé et qui nous a servi par la suite à tous nos essais, une déviation de la lumière à droite de $+6^{\circ}36'$ pour une observation faite à 16° - 18° avec un tube de 20 centimètres de longueur sur une solution à 5 % de saccharose, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire spécifique de $[\alpha]_D = +66^{\circ}$ (le Codex donne $[\alpha]_D = +66^{\circ}.54$).

Après interversion à l'acide sulfurique, la même solution donne $\alpha = -2^{\circ}06'$ à $-2^{\circ}08'$, chiffre correspondant à un pouvoir rotatoire compris entre $[\alpha]_D = -21^{\circ}$ et $-21^{\circ}.3$ (le Codex donne pour le sucre interverti, mélange de glucose et de lévulose, un pouvoir rotatoire lévogyre de $[\alpha]_D = -21^{\circ}.16$). Notre échantillon de saccharose étant pur, nous en avons pulvérisé finement 5 grammes dans un mortier de verre durant 3 heures, à raison de 30 minutes de pulvérisation effective par jour pendant 6 jours. A la suite de cette action, nous avons eu une déviation à droite de $+6^{\circ}36'$ dans les mêmes conditions que dans le premier essai. Cinq mois après, nous avons mesuré de nouveau le pouvoir rotatoire de ce sucre finement pulvérisé qui avait été conservé sans précautions dans le mortier, à l'intérieur du laboratoire. Toutes conditions restant les mêmes nous avons obtenu $\alpha = +6^{\circ}34'$ à $+6^{\circ}36'$, soit $[\alpha]_D$ compris entre $+65^{\circ}.66$ et $66^{\circ}.00$.

Nous avons pris alors 1 gramme de ce même sucre et nous l'avons pulvérisé énergiquement encore une heure, en plusieurs reprises, au mortier d'agate. Ce saccharose, mis en solution, nous a donné $\alpha = +6^{\circ}35'$. Soit $[\alpha]_D = 65^{\circ}.82$.

Ces chiffres, pour la plupart, sont le résultat de la moyenne des lectures sur deux essais.

A la suite de ces résultats identiques, à erreur d'expérience près, nous concluons à la non-hydrolyse du saccharose par suite de la pulvérisation, ou tout au moins à une hydrolyse insignifiante. La méthode polarimétrique ne permet guère de

mettre en valeur une interversion de moins de $1/100^e$ du saccharose. Théoriquement, en effet, $1/100^e$ de la quantité totale du saccharose d'une solution à 5 % étant interverti, la déviation de la lumière polarisée sera diminuée de $0^{\circ}0877$, ce qui se traduira par une différence de 2 divisions 6, sur un polarimètre dont le vernier est divisé en 30^e de degré. Pratiquement, en ajoutant une solution de sucre interverti à une solution de saccharose, nous avons vu que ce calcul théorique était confirmé; on peut faire une lecture polarimétrique à une ou deux divisions près dans un sens ou dans l'autre, ce qui donne une précision d'au moins $1/100^e$ à la méthode.

Nous avons essayé de doser par une méthode chimique les petites quantités de glucose et lévulose qu'aurait pu contenir notre saccharose pulvérisé, si toutefois il s'en formait. Mais, comme l'écrit fort justement H. COLIN [26], « on ne peut guère songer, en pareille matière, à substituer aux mesures polarimétriques les dosages par réduction, au moyen de liqueurs cupro-alcalines; ces procédés sont empiriques et de plus le saccharose réduit pour son propre compte ».

En accord avec cette affirmation, des essais de dosages des sucres réducteurs par la méthode de M. G. BERTRAND, effectués sur des solutions de saccharose donnant un bon pouvoir rotatoire, se sont montrés dépourvus de signification. Il se forme d'assez grandes quantités d'oxydule, variables avec les moindres détails des conditions expérimentales.

Enfin, pour soumettre à l'expérience les dernières affirmations du Codex, nous avons détaché à la râpe, de la surface de morceaux de sucre scié (200 grammes), 1 gramme de produit. Ce sucre, qui avait été en contact direct avec la scie et qui pouvait avoir été altéré par suite de l'élévation locale de température, nous a donné un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = +66^{\circ}.66$.

Nous avons également mesuré les pouvoirs rotatoires de sucre semoule et de sucre glacé du commerce.

Nous avons trouvé pour nos échantillons:

$\alpha = +6^{\circ}28'$ soit $[\alpha]_D = +64^{\circ}.7$ pour le sucre semoule;

$\alpha = +6^{\circ}34'$ soit $[\alpha]_D = +65^{\circ}.64$ pour le sucre glacé.

Une pulvérisation de 30 minutes n'a pas changé le pouvoir rotatoire de leur solution. Nous ne pensons donc pas que l'on puisse attribuer ces chiffres faibles à une action mécanique quelconque; ces sucres ne sont d'ailleurs pas d'une extrême finesse.

En résumé, il semble que les affirmations du Codex soient erronées. Ayant obtenu ce résultat, nous n'avons pas essayé l'action de la pulvérisation sur d'autres polyoses, car, comme l'a écrit MAQUENNE (page 656) [52], « le saccharose est le moins stable de tous les polyoses connus au point de vue spécial de son hydrolyse ».

ASPIRINE

L'acide acétylsalicylique se dédouble en acide salicylique et en acide acétique sous l'action des alcalis en excès. Mais l'eau seule peut provoquer lentement à froid cette hydrolyse. Si l'on met de l'aspirine en suspension dans de l'eau distillée, à la température ordinaire, le perchlorure de fer dilué ne donne pas la réaction de l'acide salicylique avec le liquide filtré après quelques minutes de contact; tandis que filtré après plus de 3 heures de contact, le liquide prend en présence du même réactif une coloration rose violet.

Certains échantillons d'aspirine laissant dégager une odeur d'acide acétique à la pulvérisation, nous avons pensé que peut-être, l'humidité de l'atmosphère ambiante aidant, la pulvérisation pouvait provoquer une légère hydrolyse de l'aspirine.

Nous avons commencé par chercher quelle était la dose minima d'acide salicylique que l'on pouvait déceler en ajoutant IV gouttes de perchlorure de fer officinal dilué au 1/20^e au filtrat du mélange obtenu, en mettant en contact à froid 50 centigrammes d'aspirine avec 20 centimètres cubes d'eau distillée pendant une minute.

Nous avons obtenu une coloration violette très nette après agitation et filtration au bout d'une minute avec 0 gr. 50 d'aspirine contenant 0 mgr. 5 d'acide salicylique. La coloration violette était nette encore avec 0 mgr. 2 d'acide salicylique et elle ne devenait douteuse qu'avec 0 mgr. 1 d'acide salicylique, soit 1/5.000^e. Dans ces conditions, certain de la grande sensibilité de cette réaction, nous avons effectué le même essai avec 0 gr. 50 d'aspirine pulvérisée 30 minutes. L'addition du perchlorure de fer dilué n'a fait apparaître aucune coloration rose violacée dans le liquide filtré. Au contraire, une même quantité d'aspirine pulvérisée avec I goutte d'eau pendant le même temps, dans les mêmes conditions, donne une faible coloration violette, tandis que le même essai effectué

avec l'aspirine simplement humectée d'une goutte d'eau pendant le même temps ne donne pas de coloration, s'il n'y a pas eu pulvérisation.

Nous avons laissé exposé à l'air extérieur 0 gr. 50 d'aspirine; cette poudre, qui avait été pulvérisée 15 minutes, était étendue sur une grande surface. Après cette exposition, nous lui avons fait subir l'essai précédent. Une légère coloration rose violacée est apparue au sein du liquide; elle permet de penser à la formation d'acide salicylique aux dépens de l'aspirine exposée en poudre fine à l'air. Donc, *la pulvérisation de l'aspirine à l'air ordinaire ne suffit pas, seule, à provoquer l'hydrolyse de ce produit.* Il faut qu'il y ait contact intime avec une quantité d'eau non négligeable ou à défaut une très longue exposition à l'air humide pour que l'on puisse constater une légère hydrolyse.

GLUCOSIDES

Nous avons essayé de nous rendre compte de l'influence de la pulvérisation sur quelques-uns des glucosides pris parmi les plus fragiles vis-à-vis de l'hydrolyse, ou parmi ceux dont les produits d'hydrolyse sont aisés à mettre en évidence.

a) *Amygdalosite*. — L'amygdalosite est à priori susceptible:

1° de s'hydrolyser en donnant de l'acide cyanhydrique, de l'aldéhyde benzoïque et du glucose;

2° de se racémiser;

3° de se transformer en isoamygdalosite.

Nous avons vu déjà que les deux dernières transformations n'avaient pas lieu par pulvérisation. Quant à la première, on peut la déceler avec une grande précision grâce au papier réactif de GUIGNARD (papier picro-sodé jaune, se colorant en orangé au contact des vapeurs d'acide cyanhydrique).

Nous avons donc pulvérisé 100 milligrammes d'amygdalosite 30 minutes dans une atmosphère close et saturée d'eau à l'intérieur d'un récipient, contenant une bande de papier de GUIGNARD. La teinte de ce papier n'a pas changé, même après plusieurs jours. Dans les mêmes conditions, 3 milligrammes d'amygdalosite mélangés à 2 milligrammes d'émulsine ont modifié d'une façon nette la couleur du papier en

moins de 24 heures. Enfin, la couleur du papier est devenue orangée brunâtre au-dessus d'une solution diluée d'eau de laurier-cerise contenant 0 mgr. 05 d'acide cyanhydrique.

Nous pouvons donc conclure que *la pulvérisation, dans les conditions où nous opérons, n'a pas provoqué l'hydrolyse de 1 % du glucoside.*

b) *Salicoside*. — Le salicoside se dédouble sous l'action de l'émulsine en glucose et saligénine.

Le salicoside ne donne en solution aqueuse qu'une faible coloration brunâtre avec le perchlorure de fer dilué, tandis que la saligénine, produit de son hydrolyse, donne une coloration bleu-violet, même en solution très étendue.

Nous nous sommes basé sur cette réaction très sensible pour chercher à déceler l'hydrolyse que pouvait provoquer la pulvérisation.

Nous avons pu ainsi mettre en évidence la présence de 0 mgr. 1 de saligénine mélangé à 50 milligrammes de salicoside, le tout étant dissous dans 1 centimètre cube d'eau et additionné d'une goutte de perchlorure de fer officinal dilué au 1/10°. La sensibilité de cette méthode est donc de 1/500°.

Nous avons alors opéré sur 0 gr. 100 de salicoside qui ont été pulvérisés 30 minutes à la température ordinaire, tandis qu'une même quantité de produit était pulvérisée à diverses reprises à la température de 60°. Dans aucun des deux cas nous n'avons observé de coloration bleu-violet par addition ultérieure de perchlorure de fer à la solution des produits pulvérisés.

La pulvérisation n'a donc provoqué aucune hydrolyse à 1/500° près.

c) *β méthylglucoside*. — Ayant éprouvé la résistance à la pulvérisation de deux glucosides naturels, nous avons soumis à cette action mécanique un glucoside synthétique, le méthylglucopyranoside (β méthylglucoside). Nous avons purifié ce glucoside par recristallisation dans le mélange d'alcool à 95° et d'éther acétique à parties égales, jusqu'à ce qu'il donne un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = -31^{\circ}.33$ en solution aqueuse à 5 %.

MAQUENNE (page 509) [52], citant EKENSTEIN, donne $[\alpha]_D = -31^{\circ}.85$. Nous avons pulvérisé 1 gramme de β méthylglucoside pendant 30 minutes et nous avons obtenu

$[\alpha]_D = -31^{\circ},66$. Il était difficile de faire une lecture très précise car la solution, même après trois filtrations, était assez peu limpide. Nous avons d'ailleurs rencontré la même difficulté toutes les fois que nous avons fait une observation polarimétrique sur un produit pulvérisé longtemps. Quoi qu'il en soit, il est manifeste qu'ici non plus la pulvérisation n'a provoqué aucune hydrolyse.

ALCALOÏDES

a) *Hyoscyamine*. — L'hyoscyamine se dédouble en base *l*-tropine et en acide *l*-tropique par ébullition en milieu aqueux.

Nous avons vu plus haut qu'une longue pulvérisation ne change pas le pouvoir rotatoire de l'hyoscyamine. On peut donc rejeter toute supposition d'hydrolyse de cet alcaloïde sous l'influence de la pulvérisation.

b) *Cocaïne*. — La cocaïne ou méthylbenzoylecgonine peut théoriquement s'hydrolyser de plusieurs manières différentes.

- 1° cocaïne + $H^2O \longrightarrow$ benzoylecgonine + alcool méthylique;
- 2° cocaïne + $H^2O \longrightarrow$ ecgonine + benzoate de méthyle;
- 3° cocaïne + $2H^2O \longrightarrow$ ecgonine + acide benzoïque + alcool méthylique.

1. *Formation d'alcool méthylique*. — M. RÉGNIER [64] a étudié l'altération que subit la méthylbenzoylecgonine en solution aqueuse à la température ordinaire. En huit jours la cocaïne d'une solution saturée est nettement décomposée en alcool méthylique et en benzoylecgonine. Nous avons voulu voir si la pulvérisation dans l'atmosphère ordinaire n'avait pas une action semblable. La benzoylecgonine est soluble dans l'eau et a un pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_D = -51^{\circ}$, tandis que la cocaïne est peu soluble dans l'eau et a un pouvoir rotatoire plus faible. S'il se forme de la benzoylecgonine, nous aurons donc un pouvoir rotatoire augmenté notablement. On a pulvérisé grossièrement 0 gr. 100 de cocaïne, mise en contact avec 10 centimètres cubes d'eau distillée à 15° pendant 30 minutes. Après agitation pour avoir une solution saturée on a filtré pour enlever l'excès de cocaïne. On a obtenu alors une déviation de la lumière à gauche comprise entre $-10'$ et $-12'$ pour un tube de 20 centimètres de longueur.

0 gr. 100 de la même cocaïne pulvérisée une heure au mortier d'agate, nous a donné, après le même traitement, $\alpha = -8'$ à $-12'$.

De mêmes quantités de cocaïne mise au bain-marie avec 10 centimètres cubes d'eau nous ont donné ensuite des déviations de la lumière polarisée vers la gauche comprises entre $-42'$ et $-1^{\circ}12'$ suivant la durée du chauffage. Ce dernier essai met bien en évidence la décomposition de la cocaïne et la formation de la benzoylecgonine.

Ici encore la pulvérisation semble n'avoir eu aucune influence sur l'hydrolyse possible.

2. Formation de benzoate de méthyle. — La pulvérisation de certains échantillons de chlorhydrate de cocaïne laisse dégager une odeur de benzoate de méthyle, nettement sensible à l'odorat.

M. J. BOUGAULT ayant attiré notre attention sur ce phénomène, nous avons pu en effet observer cette odeur aromatique en pulvérisant légèrement divers échantillons de chlorhydrate de cocaïne, qui présentaient cependant tous les caractères de pureté du Codex. Les petits cristaux de l'échantillon de cocaïne base, dont nous disposons, ne donnaient au contraire aucune odeur par pulvérisation, tandis que l'odeur de benzoate de méthyle était perceptible à l'odorat dans la pulvérisation des gros cristaux. Ces gros cristaux de cocaïne base, dissous dans de l'alcool à 95°, et recristallisés par évaporation à l'air libre en trois jours, ne donnaient plus l'odeur de benzoate de méthyle à la pulvérisation. Les eaux-mères de cette cristallisation fournissaient un produit très mal cristallisé, donnant une légère odeur. Il est évident dans ce cas que cette odeur ne provient pas de la décomposition par pulvérisation de la cocaïne base, mais probablement de la simple mise en liberté de benzoate de méthyle interposé à l'intérieur des gros cristaux.

Nous avons alors préparé du chlorhydrate de cocaïne à partir d'une cocaïne base, recristallisée dans de l'alcool à deux reprises, et ne donnant plus aucune odeur par pulvérisation. La base a été dissoute dans la quantité théorique d'acide chlorhydrique N/10. Le liquide a été évaporé à 35°.

En quelques jours nous avons ainsi recueilli un produit bien cristallisé, ne donnant aucune odeur par pulvérisation. C'est le chlorhydrate de cocaïne hydraté cristallisé avec

2 molécules d'eau. Pour passer au produit du Codex, c'est-à-dire au chlorhydrate de cocaïne anhydre, nous avons mis ce produit à l'étuve à 100° dans un vase taré. En 8 heures, notre produit avait perdu à peu près la quantité théorique de son eau de cristallisation, soit 9,6 %. Ce chlorhydrate de cocaïne répondait aux desiderata du Codex. Son point de fusion était 186-187° au bloc Maquenne, son pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = -2^{\circ}86$ pour une solution aqueuse à 2 p. 100 en tube de 20 centimètres à 20°. (Codex : $-2^{\circ}87$ dans les mêmes conditions). Le produit humecté d'eau est acide au tournesol.

Malgré sa pureté, ce chlorhydrate de cocaïne, si on le pulvérise, laisse dégager une odeur très accusée de benzoate de méthyle. Donc l'action de la chaleur (8 heures à 100°) a suffi pour donner à ce chlorhydrate de cocaïne cette propriété, puisque le produit hydraté obtenu par cristallisation à 35° à partir de la solution chlorhydrique ne donnait aucune odeur après pulvérisation. Pour vérifier que le benzoate de méthyle s'était formé pendant le passage du produit à l'étuve, nous avons déshydraté du chlorhydrate de cocaïne hydraté dans le vide sulfurique. Par pesée nous avons constaté la perte de l'eau. L'analyse polarimétrique et la prise du point de fusion nous ont assuré de sa pureté. Ce produit ne dégageait aucune odeur à la pulvérisation.

Nous avons préparé alors du chlorhydrate de cocaïne anhydre directement à partir de la solution chlorhydrique de cocaïne base, en évaporant à sec cette solution dans le vide sulfurique, sans passer par le chlorhydrate de cocaïne hydraté. Le produit obtenu ne donnait pas d'odeur. Nous avons également obtenu d'emblée du chlorhydrate de cocaïne anhydre par cristallisation d'une solution dans l'alcool absolu et l'acétone. Dans ce cas non plus, nous n'avons obtenu aucune odeur de benzoate de méthyle en pulvérisant le produit. Nous avons alors recherché si la déshydratation à température inférieure à 100° pouvait provoquer la même réaction. Par déshydratation à l'étuve à 56° pendant 12 heures, les cristaux acquièrent la propriété de dégager l'odeur de benzoate de méthyle, d'une façon assez faible d'ailleurs, par pulvérisation.

Enfin, après un peu plus d'un an, un échantillon de chlorhydrate de cocaïne hydraté, conservé à 15°-20° à l'air, contient du benzoate de méthyle. Cette réaction a donc eu lieu, bien que très lentement, dès la température ordinaire. D'autre part nous avons pu faire acquérir cette impureté à

des chlorhydrates de cocaïne anhydres ne la possédant pas, en les hydratant par recristallisation au sein de leur solution aqueuse, et en les déshydratant ensuite à l'étuve à 100°.

Par contre, nous avons vérifié qu'un chlorhydrate de cocaïne *anhydre* ne contenant pas de benzoate de méthyle restait intact même après un long passage à l'étuve à 100°. Cette odeur est assez fugace pour que les chlorhydrates de cocaïne pulvérisés la perdent presque complètement si on les chauffe aux températures voisines de 100°. Il est logique de penser que le benzoate de méthyle ayant un point d'ébullition assez bas se volatilise rapidement et que seul celui qui se trouve à l'intérieur des cristaux ne se volatilise pas. Nous l'avons vérifié en imprégnant de la craie avec du benzoate de méthyle. Les gros morceaux de craie donnaient par pulvérisation l'odeur de ce produit alors que leurs poudres passées à l'étuve dans les mêmes conditions ne donnaient plus d'odeur par pulvérisation.

Nous concluons donc que *le benzoate de méthyle doit se former aux dépens de l'eau de cristallisation du chlorhydrate de cocaïne hydraté, d'autant plus intensément que la dessiccation a lieu à une température plus élevée ou pendant un temps plus long.* Nous pensons donc qu'il est utile de déshydrater le chlorhydrate de cocaïne hydraté assez rapidement et par d'autres procédés que ceux employant la chaleur. Nous aurions aimé pouvoir faire des dosages précis de benzoate de méthyle dans nos produits, mais ce corps facile à mettre en évidence grâce à sa forte odeur, est cependant en trop faible quantité dans ces chlorhydrates de cocaïne, au point que les constantes de ces produits ne sont point changées.

Nous n'avons pu nous rendre compte par des essais physiologiques de la valeur anesthésique des différents chlorhydrates de cocaïne. Il serait peut-être également intéressant de connaître l'influence de la teneur en acide chlorhydrique des cristaux sur la formation du benzoate de méthyle; mais nous limitant au point de vue de notre travail nous avons acquis la certitude que *la pulvérisation du chlorhydrate de cocaïne et de la cocaïne base ne provoque nullement la formation du benzoate de méthyle* et que ce produit que la pulvérisation de certains échantillons de chlorhydrate de cocaïne met en évidence est préexistant dans les cristaux.

VANILLINE

L'aldehyde vanillique, ou méthylprotocatéchique qui fond à 80°-81° s'oxyde très lentement à l'air humide en se transformant en acide vanillique fusible à 207°.

Nous n'avons observé aucun changement du point de fusion du produit après une pulvérisation de 30 minutes, ce qui permet d'affirmer qu'*aucune oxydation appréciable n'a été provoquée par la pulvérisation.*

DEUXIEME PARTIE

INFLUENCE DE LA GROSSEUR DES GRAINS SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES POUDRES

CHAPITRE I

INFLUENCE DE LA GROSSEUR DES GRAINS SUR LA COULEUR DES POUDRES

D'une manière générale, la couleur des corps se comporte de deux façons sous l'influence de la pulvérisation :

1° La couleur de la plupart des poudres devient de plus en plus blanche, à mesure qu'on leur fait subir une pulvérisation plus poussée. Ce blanchissement est dû à l'augmentation du nombre de réflexions à la surface des grains à mesure que la poudre devient plus fine. C'est par exemple le cas du sulfate de cuivre à 5 molécules d'eau, qui, bleu saphir en gros cristaux, devient bleu ciel pâle quand il est finement pulvérisé.

2° Le phénomène est bien moins simple dans d'autres cas, où, au lieu d'observer un simple blanchissement de la couleur initiale du produit, on constate un véritable *changement de teinte* entre la poudre grossière et la poudre fine. Ainsi,

l'oxyde de mercure se présente, soit sous la forme d'une poudre cristalline grossière rouge orangé, soit sous la forme d'une poudre fine jaune.

Récemment M. M. GUILLOT [37] a envisagé les hypothèses pouvant expliquer ce phénomène. Il écarte d'abord toute idée d'analogie avec la polychromie des sols colloïdaux (interférences, réflexion ou diffusion sélective). Ces phénomènes ne peuvent intervenir dans le cas des poudres. En effet, les dimensions des micelles colloïdales sont au maximum de l'ordre du dixième de micron, tandis que le diamètre moyen des poudres que nous étudions varie de 1 micron à plus de 100 microns. Ainsi, nous avons préparé des oxydes mercuriques et des oxydes cuivreux de couleur identique, mais dont les diamètres des grains étaient comme 1 est à 20. L'auteur envisage les hypothèses d'une différence de structure moléculaire entre les poudres fines et les poudres grossières (polymérisation) ou d'une différence de structure cristalline ou enfin d'une inégale distorsion de la maille cristalline. Mais ces hypothèses, qui peuvent être mises en avant avec vraisemblance dans certains cas particulier, ne peuvent pas apporter cependant une explication générale du phénomène de changement de couleur des corps suivant leur grosseur de grains.

M. M. GUILLOT propose alors une explication générale, qui rend compte d'une manière satisfaisante de l'ensemble des faits observés. Il constate que le phénomène semble identique à celui du changement apparent de couleur des solutions des matières colorantes en fonction de la dilution (sans changement de structure moléculaire). (Ainsi les solutions de fuchsine diluées sont rouge violacé, tandis que les solutions concentrées sont rouge plus orangé, — celles d'hélianthine sont orangé concentrées, jaune dilué). L'auteur rappelle que ce phénomène est dû au déplacement de la courbe d'absorption, en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante traversée par la lumière. Du reste, la preuve expérimentale de l'analogie peut être faite avec le bichromate de potassium, le sulfate de cuivre, etc. Abandonnant tout le côté théorique de cette question, nous nous sommes efforcé d'en étudier quelques aspects pratiques. C'est ainsi que nous nous étendrons longuement sur la préparation de gammes d'échantillons de couleur variant en fonction de la grosseur des grains dans les cas de l'oxyde de mercure, de l'oxyde cuivreux et du sulfure d'antimoine.

A. — Oxyde mercurique

L'oxyde mercurique OHg se présente sous deux formes. L'une, rouge orangé, obtenue par voie sèche à plus de 300° , est une poudre cristalline en grains assez gros; l'autre, jaune, obtenue par précipitation d'une solution aqueuse d'un sel mercurique par une solution de potasse, est une poudre très ténue. La pulvérisation de l'oxyde mercurique rouge permet d'obtenir une poudre fine de couleur assez voisine de celle de l'oxyde jaune précipité. Il est admis aujourd'hui que ces deux variétés d'oxyde mercurique ne sont que le même produit à un état de plus ou moins grande division; cette identité, qui fut controversée, semble justifiée à l'heure actuelle par de nombreuses constatations.

1° L'oxyde rouge pulvérisé donne un oxyde de couleur jaune.

2° La composition centésimale de l'oxyde rouge, pulvérisé ou non, est la même que celle de l'oxyde jaune.
(O % : 7,39; Hg % : 92,61).

3° Les réactions chimiques de l'un sont identiques à celles de l'autre.

4° Leurs densités sont très voisines, sinon égales.

5° R. VARET [75] a montré encore, que la transformation de l'oxyde mercurique jaune en oxyde rouge, ne donne lieu à aucun effet thermique appréciable, ce qui explique la stabilité des deux variétés à la température ordinaire et élimine l'idée d'état allotropique.

6° W. OSTWALD [55] a indiqué que les solubilités dans une solution normale de bromure de potassium sont très voisines, et que la différence est explicable par la grosseur des grains (tension superficielle). Le même auteur contrairement à E. COHEN [25], et le réfutant, montre aussi que la force électromotrice d'une pile à oxyde de mercure est la même soit avec l'oxyde rouge, soit avec l'oxyde jaune à la différence près due à la tension superficielle.

7° HULETT [44] a indiqué que la conductibilité dans un liquide tenant en suspension de l'oxyde rouge ou jaune est la même. Il donne la solubilité d'un oxyde rouge non pul-

vérisé, et celle du même finement broyé, l'échantillon finement pulvérisé est trois fois plus soluble que l'échantillon non pulvérisé dans le même temps. M. K. SCHICK [66] a trouvé la même solubilité dans l'eau, il donne :

0 gr. 0518 pour l'oxyde jaune et 0 gr. 0513 pour le rouge, par litre à 25°

0 gr. 410 pour l'oxyde jaune et 0 gr. 379 pour le rouge, par litre à 100°

et cet auteur pense qu'une plus longue durée de contact aurait probablement donné un meilleur accord entre la solubilité des oxydes jaune et rouge. La différence trouvée provient d'un contact trop peu prolongé.

8° J. KOSTER et S. STORK [46] attaquent ces oxydes par l'acide oxalique, l'oxyde mercurique rouge finement pulvérisé se laisse attaquer presque aussi facilement que l'oxyde jaune. Ils concluent donc que la différence de nature entre ces oxydes est quantitative et non qualitative.

9° Enfin dernièrement G.-R. LÉVI [49] a montré l'identité de ces oxydes de mercure par la similitude de leur diagrammes d'analyse aux rayons X.

Ce faisceau de preuves permet donc de croire à l'identité des oxydes mercuriques, mais s'il en est ainsi, et puisque on obtient de l'oxyde jaune en pulvérisant de l'oxyde rouge, c'est-à-dire en augmentant la finesse du produit, inversement, toutes les fois que l'on arrivera à obtenir, par quelque artifice, dans la préparation de l'oxyde jaune au lieu d'une poudre fine, un produit de gros grains, ce produit devra être de l'oxyde mercurique de couleur tendant vers le rouge. La couleur sera dans ce cas d'autant plus rouge que la poudre sera plus grossière et par pulvérisation le produit rouge devra redonner une poudre fine, jaune. Nous nous sommes surtout efforcé de résoudre ce dernier problème, qui peut apporter une preuve de plus en faveur de l'identité des oxydes mercuriques, et qui, dans le cas que nous étudions, met bien en valeur le changement de couleur de ce corps en fonction de la grosseur des grains. Notre travail sur l'oxyde mercurique se divise en trois parties : préparation des oxydes mercuriques, analyse, et attaque par divers réactifs.

PREPARATION

OXYDE MERCURIQUE PAR VOIE SÈCHE

L'oxyde mercurique rouge s'obtient d'après le Codex de 1884 par calcination de l'azotate mercurique au bain de sable sans dépasser 400°.

Nous avons préparé de cette manière des produits *d'autant plus orangés* que la température du bain de sable avait été *plus élevée*. Ainsi le produit obtenu par calcination de l'azotate mercurique à 410° est orangé, d'aspect cristallin et assez fin, tandis que celui obtenu à 350° est déjà plus rouge et plus gros. L'oxyde obtenu à 300° est très rouge, cristallin d'aspect micacé, et en cristaux lamellés bien plus gros que dans les deux préparations précédentes. Toutefois la gamme de couleurs ainsi obtenue est peu étendue.

OXYDE MERCURIQUE PAR VOIE HUMIDE

Certains auteurs ont obtenu de l'oxyde mercurique orangé par voie humide à partir des oxychlorures ou à partir d'une solution d'acétate mercurique à chaud. Ces procédés ne nous ont pas permis de préparer des produits intéressants.

Nous avons préparé alors ces produits par voie humide suivant les indications du Codex 1884, page 247 [2]. On fait dissoudre 100 grammes de bichlorure de mercure dans deux litres d'eau distillée et on verse cette solution dans un litre de solution de potasse à 60 grammes pour mille. Puis on mélange les deux liquides lentement en agitant et l'on recueille le précipité que l'on lave à l'eau distillée.

Nous avons obtenu ainsi un produit jaune vif, qui, une fois sec, est aggloméré en grumeaux formés de très petits grains d'environ 0,1 de diamètre. Pulvérisé, ce produit a l'aspect de la plupart des produits commerciaux étiquetés sous le nom d'oxyde jaune de mercure. Nous avons alors fait varier les conditions de préparation de ce produit, en commençant par changer le volume du liquide entrant dans la préparation.

*Préparation d'oxydes mercuriques par voie humide
en milieu dilué*

Nous avons obtenu un oxyde de caractère identique à celui du Codex en employant un volume de liquide minimum, c'est-à-dire avec les quantités de bichlorure de mercure et de potasse indiquées par le Codex, dissoutes dans le minimum d'eau. Au contraire, avec un volume 15 fois plus grand que celui indiqué par le Codex, c'est-à-dire avec un volume total de trois litres d'eau pour 10 grammes de bichlorure de mercure et 6 grammes de potasse, nous avons eu un précipité jaune orangé immédiat, mais le précipité tombe bien moins rapidement au fond du cristalliseur que dans le cas de la préparation du Codex. Avec 35 fois le volume initial, le mélange de la solution mercurique à la solution alcaline ne donne pas un précipité immédiat, mais un louche qui gagne rapidement en intensité, et en moins d'une minute un précipité tombe lentement au fond du vase. Ce précipité, qui demande plusieurs minutes pour se former est plus coloré (orangé foncé) que les deux produits précédents et ses grains sont plus gros. Sur les parois du vase apparaît, dès le début, de l'oxyde aux points frottés avec un agitateur. Il en sera ainsi, du reste, dans toutes les préparations où le précipité n'apparaît pas immédiatement. Nous avons obtenu un oxyde bien plus coloré encore (vieux rouge) avec un volume 50 fois plus grand que celui du Codex. Le mélange des deux solutions n'a pas donné de précipité immédiat, mais d'abord une opalescence bleutée; en 30 minutes le fond du récipient devient rose et après 8 heures d'attente on peut recueillir un produit formé de grains assez gros, et dont la couleur se rapproche beaucoup de celle de l'oxydure cuivreux.

Avec des volumes encore plus grands nous n'avons obtenu que des traces de produits rouge violacé, très adhérents aux parois du vase. Mais nous n'avons plus obtenu d'oxyde mercurique au-dessus d'une dilution égale à 70 volumes de celle qu'indique le Codex, même après plusieurs jours d'attente.

Tous ces essais ont été faits entre 18° et 22°.

Nous concluons donc de cette série d'essais que la couleur des oxydes mercuriques obtenus par voie humide est fonction du volume du liquide au sein duquel le produit prend naissance. La dilution, en retardant la précipitation, augmente la grosseur des grains et la coloration.

Préparation de l'oxyde orangé de DUFAU

M. E DUFAU [33] cherchant à obtenir un oxyde de mercure propre à la fabrication de pommades ophtalmologiques (facile à porphyriser et non irritant pour l'œil) adopte la formule suivante : « Bichlorure de mercure 100 grammes, dissoudre dans 500 centimètres cubes d'eau dans un ballon de deux litres et porter à l'ébullition. Verser alors dans ce liquide 180 grammes de carbonate de potassium dissous dans 500 centimètres cubes d'eau chaude. Prolonger l'ébullition jusqu'à ce que le précipité brun ainsi formé soit devenu rouge vif, laisser déposer, décantier, ajouter 500 centimètres cubes d'eau contenant 15 à 20 grammes de lessive de potasse et faire bouillir de nouveau quelques instants. Finalement, laver jusqu'à ce que l'eau de lavage ne contienne plus de chlorures. »

Nous avons obtenu ainsi un produit orangé sale, de couleur moins vive que celle des oxydes orangés obtenus par dilution.

Préparation d'oxydes mercuriques par voie humide en présence de certains sels

Si la précipitation de l'oxyde mercurique a lieu en présence d'un excès de sels neutres étrangers, ceux-ci peuvent retenir en solution une partie des ions mercuriques, en formant des complexes mercuriques solubles. Ainsi, en présence d'halogénures alcalins, il se formera des halogénomercures solubles. Leur stabilité sera plus grande avec l'iodure qu'avec le bromure, diminuera encore avec le chlorure, et sera très faible avec le fluorure. On peut s'attendre à ce que globalement tout se passe comme si la solubilité de l'oxyde mercurique augmentait, ce qui doit favoriser l'obtention de cristaux plus gros, se formant plus lentement.

Chlorures. — DEBRAY [29], cité dans le travail de M. E. DUFAU, aurait obtenu, en ralentissant la précipitation par le chlorure de sodium, un oxyde jaune cristallisé en liqueur froide, et rouge si la précipitation a lieu à l'ébullition.

A la température de 18° à 20°, nous avons pu préparer un oxyde mercurique jaune orangé en saturant de chlorure de

sodium (35,75 %) les solutions entrant dans la préparation selon la formule du Codex. Pour avoir un produit de couleur plus jaune orangé que celle du produit Codex, il faut que le taux de chlorure de sodium soit d'au moins 27 grammes pour 100 si l'on emploie le volume qu'indique le Codex et si la température est d'environ 20°. En dessous de ce taux, la présence du chlorure de sodium est sans influence appréciable sur la couleur de l'oxyde. Dans ces préparations la couleur est également influencée par le volume employé et le taux de chlorure de sodium n'est qu'un facteur qui s'ajoute au précédent.

Le chlorure de sodium permet donc d'obtenir des oxydes de mêmes couleurs que par dilution, mais avec des volumes moindres.

Ainsi, en employant une solution saturée à 15° de chlorure de sodium pur, soit 35 gr. 75 pour 100, avec le volume du Codex, nous avons eu un précipité immédiat jaune orangé qui se dépose en moins de 10 minutes. Sec, il ne se met pas en grumeaux, il est très friable. Avec 1 volume 1/2, il se fait un précipité en quelques secondes, qui se dépose bien; il est encore jaune orangé, mais déjà bien plus coloré que celui obtenu avec le volume indiqué au Codex; il est du reste en grains plus gros, de quelques microns. Au-dessus de ce volume le précipité est de plus en plus long à apparaître, du moins à une température voisine de 20°. Avec un volume double de celui du Codex et toujours en employant des solutions saturées de chlorure de sodium, on a en une minute un précipité orangé, qui se dépose bien en moins d'une heure.

Avec 3 volumes, les liquides après leur mélange deviennent fortement opalescents, comme il est de règle dans la préparation des oxydes mercuriques en présence d'un grand excès d'eau. Au bout de 30 minutes à 1 heure on aperçoit le fond du vase coloré en orangé. Après 24 heures, on peut détacher des parois du vase un produit écailleux très résistant formé de petits grains accolés d'oxyde mercurique. Ce produit est rouge brique. Celui qui cristallise le long des parois du récipient est toujours plus rouge que celui qui se dépose au fond du cristalliseur.

Avec 3 volumes 1/2, au bout de 1 à 2 heures, le fond du cristalliseur devient rose orangé et on peut recueillir le second jour un oxyde rouge en gros grains.

Au cours de cette préparation, ayant remarqué des flocons blanchâtres au sein du liquide au bout de quelques heures,

nous avons filtré la moitié de la préparation; à notre étonnement, la partie filtrée a donné de l'oxyde de couleur rouge en beaux grains, tandis que la partie non filtrée donnait un produit rougeâtre, de bien moins bel aspect, très différent du précédent.

Cette réaction s'est reproduite aussi dans les essais suivants.

Avec 4 volumes, nous avons toujours eu, d'abord apparition de l'opalescence, puis cristallisation de gros grains rouge violacé nettement individuels.

Enfin, avec 4 volumes $1/3$, nous avons eu en 2 jours de gros grains, nous avons décanté et mis à la place de l'ancien liquide un liquide neuf et ainsi de suite de deux jours en deux jours durant 8 jours. Les grains ont augmenté régulièrement de taille, et nous avons eu ainsi de gros grains de plus de 1 millimètre de diamètre, opaques, violet foncé.

Tous les produits en gros grains et très colorés adhèrent fortement aux parois des cristallisoirs.

Nous avons essayé de plus grands volumes encore, mais nous n'avons pas obtenu d'oxyde de mercure.

Nous concluons donc que le chlorure de sodium joue le même rôle que la dilution, et que la couleur des grains d'oxyde mercurique et par le fait même la vitesse de leur apparition et leur grosseur sont proportionnelles à la quantité de chlorure utilisée dans cette préparation.

Nous avons préparé aussi de l'oxyde mercurique en présence de chlorure de potassium; nous avons obtenu là encore toute une gamme d'oxydes colorés depuis le jaune jusqu'au violet rouge suivant la quantité de chlorure employé. Mais, pour obtenir des produits ayant la même teinte que ceux obtenus avec le chlorure de sodium, il nous a fallu de plus grandes quantités de chlorure de potassium, la coloration semblant proportionnelle seulement à la concentration en ions chlore.

En effet, si on dissout dans un même volume des quantités de chlorure de sodium et de chlorure de potassium telles que les solutions contiennent la même quantité d'ions chlore, les colorations des produits obtenus sont très voisines. Deux de ces essais à des doses différentes ont été probants. La difficulté de trouver des chlorures d'autres métaux, notablement solubles et ne précipitant pas avec la potasse, ne nous a pas permis de préciser ce phénomène.

Bromures. — Nous avons, d'autre part, obtenu toute une gamme d'oxydes mercuriques avec les bromures. Ici, grâce à la grande solubilité du sel et surtout à son action beaucoup plus marquée, nous n'avons pas eu à changer le volume qu'indique le Codex, pour préparer des oxydes de couleur allant du jaune au rouge. Nous n'avons donc fait qu'ajouter une certaine quantité de bromure avant le mélange de la solution de bichlorure de mercure à celle de potasse.

L'emploi d'une solution, contenant 10 % de bromure de potassium pour la préparation de l'oxyde mercurique, ne nous a donné aucun changement dans la couleur des produits obtenus. Avec des concentrations supérieures en bromure de potassium nous avons obtenu des produits de plus en plus colorés. Ainsi, avec 13,3 % de bromure de potassium, nous avons eu un oxyde orangé; avec 16,6 % l'oxyde devenait orangé rouge; avec 20 % les grains étaient rouge vif; avec 23 % nous n'avons plus rien obtenu même après plusieurs jours d'attente. Après 10 réensemencements des grains obtenus avec la solution à 20 % dans une même solution, nous avons eu des grains gris violet, énormes (2 millimètres de diamètre).

Nous avons constaté que dans ces préparations il y avait d'abord passage par un composé intermédiaire insoluble brunâtre, qui est un oxybromure.

Nous n'insisterons pas ici sur ce processus intermédiaire sans rapport avec notre sujet.

Dans le cas des solutions de bromure de potassium à 20 % nous n'avons pas observé ce passage par une forme intermédiaire, ce qui est dû peut-être à ce que la cristallisation de l'oxyde est alors très lente à se produire (plusieurs jours).

Les produits obtenus en présence de bromure de potassium ont toujours des couleurs beaucoup plus vives que ceux obtenus par un autre mode de préparation.

Nous avons fait aussi des préparations en présence de bromure de sodium. Nous avons eu le même processus de précipitation (passage par un composé intermédiaire avec les solutions à 10 %, 13,3 %, 16,6 % de bromure de sodium et cristallisation de produits de couleur très vive avec 20 % de bromure de sodium).

Avec les bromures comme avec les chlorures et à égalité de concentration, les oxydes obtenus dans les solutions du sel halogéné de sodium sont plus colorés que ceux obtenus dans les solutions du sel de potassium.

Nous avons fait des préparations d'oxydes mercuriques en présence de mêmes quantités d'ions brome, provenant de bromure de sodium et de bromure de potassium. Ainsi, avec des solutions contenant 12 % de bromure de potassium et 10,2 % de bromure de sodium, c'est-à-dire même quantité de brome, nous avons obtenu au mélange de la solution de bichlorure de mercure avec celle de potasse des précipités immédiats orangés, puis couleur chocolat; en 5 minutes les couleurs des précipités se sont éclaircies et en 15 minutes nous avons eu deux précipités orangés de couleurs très voisines.

Avec des solutions à 17 % de bromure de potassium et 15 % de bromure de sodium, nous avons eu en une à deux minutes des précipités orangés bruns, qui nous ont donné au bout de 30 minutes deux oxydes de couleurs orangé rouge très voisines.

Donc, pour une même teneur en brome, on a des produits de couleurs très voisines. Seule la concentration en ions chlore et en ions brome a une influence sur la grosseur et la couleur de l'oxyde mercurique.

Iodures. — Nous avons aussi essayé d'obtenir des oxydes mercuriques en présence d'iodures. Mais nous avons obtenu du biiodure de mercure, le bichlorure de mercure ayant réagi avec l'iodure de potassium et non avec la potasse. Cependant, en présence de 0 gr. 600 et de 2 grammes pour 100 d'iodure de potassium, nous avons obtenu un oxyde de mercure qui, après plusieurs lavages à l'alcool bouillant, était orangé rouge, ce qui nous permet de penser que là encore l'élément halogéné a une action importante sur la couleur de l'oxyde mercurique.

Fluorures. — Enfin, nous avons préparé de l'oxyde en solution saturée de fluorure de sodium.

Nous avons eu des oxydes de couleurs analogues à celles des produits faits avec les mêmes volumes sans addition de fluorure. La faible solubilité du fluorure de sodium (4 %) et la moins grande activité du fluor comparativement à celle du chlore, du brome et de l'iode laissaient prévoir ces résultats.

Nous avons aussi recherché l'influence que pourraient bien exercer d'autres sels sur la grosseur et la couleur des oxydes mercuriques dans la préparation de ces produits. Toutes nos recherches ont été négatives. La préparation de cet oxyde avec des solutions saturées de sulfates, de phosphates, de

citrates, de benzoates de sodium ou de potassium, du moins avec le volume du Codex, nous a donné des oxydes de mercure jaunes.

Influence de la température dans la préparation de l'oxyde mercurique par voie humide. — La température a une grande influence sur le produit obtenu. La couleur des oxydes s'intensifie vers le rouge avec l'augmentation de la température.

Nous avons refait des oxydes de mercure suivant la formule du Codex 1884 à diverses températures. La différence de couleur n'est pas sensible entre le produit obtenu à 4° et celui obtenu à 96°, en employant le volume du Codex.

Mais avec un volume double nous avons eu un produit légèrement plus orangé. Avec 5 volumes à 100° le précipité est immédiat et orangé vif, tandis que dans les mêmes conditions le produit obtenu à 14° était jaune. Enfin, avec 7 volumes et 10 volumes à ébullition, on n'a d'abord rien en mélangeant les deux solutions bouillantes, puis en 30 secondes environ les parois du récipient se colorent en rose et en une minute environ le liquide devient rose, puis orangé rouge. Le produit obtenu est cristallin, rouge brique.

Nous avons observé l'influence de la température dans la préparation en présence de 10 volumes en faisant 5 essais à diverses températures.

A 0°, nous avons eu un produit jaune serin qui a précipité immédiatement.

A 23°, le précipité est immédiat, mais déjà orangé.

A 50°, il a fallu quelques secondes pour que le produit précipite; il est de couleur mandarine.

A 70°, il a fallu attendre encore plus longtemps pour avoir un précipité qui, recueilli, donne un oxyde orangé rouge.

A l'ébullition, en une minute environ, nous avons eu un produit rouge brique cristallin, en grains individuels. Le rendement dans ce cas est légèrement inférieur à ce qu'il est dans les autres essais.

Avec 20 volumes à ébullition, nous avons eu un léger dépôt d'un précipité rouge foncé en 2 minutes, tandis qu'avec le même volume à 14°, le liquide devient orangé en quelques secondes et le précipité obtenu est jaune orangé.

Au contraire, avec les solutions saturées de chlorure de

sodium, nous avons obtenu des produits à peine plus colorés à chaud qu'à la température ordinaire.

Ainsi, en employant la formule du Codex 1884, mais avec un liquide saturé de chlorure de sodium, tandis que l'oxyde obtenu à 15° est orangé, à ébullition nous avons eu d'abord un précipité rouge groseille immédiat, qui est devenu orangé après refroidissement et d'un orangé très voisin de celui obtenu au cours de la préparation à 15°. Avec un volume triple de celui du Codex à ébullition nous avons obtenu, après refroidissement, un précipité rouge groseille, qui était de couleur très voisine du produit obtenu dans les mêmes conditions à froid.

Avec les solutions de bromure de potassium à 17 %, le mélange de la solution de bichlorure de mercure à celle de potasse nous a donné à 3°, en 40 minutes environ, un précipité brunâtre, légèrement pailleté, moiré, et en 10 heures nous avons eu un oxyde rouge vif. A 15°, en 1 minute environ, le précipité brunâtre est apparu et a donné finalement un produit rouge vif. A 55°, nous avons eu un précipité rouge immédiat. A 90°, un précipité immédiat rouge vif.

Avec des solutions de bromure de potassium à 23 %, alors qu'à la température ordinaire nous n'avons rien obtenu, nous avons eu à l'ébullition des traces assez peu abondantes, il est vrai, d'un produit orangé vif. A 55°, dans les mêmes conditions, nous n'avons rien eu.

Nous concluons donc que l'élévation de la température a une influence marquée dans la préparation des oxydes de mercure par voie humide en solution diluée, mais est sans action sur les produits obtenus en présence de sels halogénés.

Essai de préparation de l'oxyde mercurique par voie humide dans diverses conditions

1° *Influence de l'alcali.* — En remplaçant la potasse par la soude, nous n'avons observé aucun changement dans les produits obtenus.

Nous avons employé l'eau de chaux et l'eau de baryte comme alcali. En tenant compte de l'augmentation de volume que l'emploi de ces alcalis apporte, il semble que la couleur des produits obtenus ainsi est à peu près la même que celle des produits obtenus avec un volume égal, en em-

ployant la potasse comme alcali. Ces oxydes sont cependant de couleur moins franche.

« L'eau phagédénique jaune » était cette solution obtenue après mélange d'une solution de sublimé avec de l'eau de chaux.

2° *Précipitation de l'oxyde mercurique en solution alcoolique* — Nous avons fait dissoudre le sublimé et la potasse dans de l'alcool à 90°; le mélange de la solution de sublimé à celle de potasse nous a donné un oxyde jaune avec le volume du Codex et avec 10 volumes, tant à la température ordinaire qu'à —13° et à 60°.

3° *Essai de préparation en solution rendue plus visqueuse artificiellement.* — *Glycérine.* — 10 et 50 % de glycérine introduits dans la préparation n'ont apporté aucun changement aux produits finaux; cependant, les oxydes étaient de moins bel aspect et de couleur légèrement plus verdâtre que celle de l'oxyde jaune du Codex.

Gomme adragante. — L'eau entrant dans la préparation ayant, grâce à la gomme adragante, la consistance du sirop, le produit obtenu a été jaune verdâtre.

Ces produits étaient très fins, mais très impurs.

RENDEMENT

Le rendement, dans les diverses préparations que nous avons eu l'occasion de faire, est inversement proportionnel au diamètre des grains obtenus et donc à la couleur. Le rendement est de moins en moins bon à mesure que l'oxyde tend vers la couleur rouge, ce qui montre qu'il existe un rapport étroit entre la couleur, le diamètre des grains, la solubilité et le rendement.

Le tableau qu'on trouvera plus loin donne les chiffres obtenus.

CONCLUSIONS

Nous avons donc obtenu par précipitation d'une solution de chlorure mercurique, au moyen de la potasse, toute une gamme d'oxydes de mercure de couleurs différentes allant

du jaune au rouge violacé, soit en augmentant le volume du liquide entrant dans la préparation, soit en ajoutant à la préparation des sels halogénés (chlorures et bromures de sodium et de potassium). Nous avons montré également l'influence de la température sur ces diverses préparations. L'oxyde obtenu est jaune s'il précipite immédiatement au sein du liquide; il devient d'autant plus orange ou rouge qu'il se forme plus lentement et si enfin, sans précipiter immédiatement, il cristallise en un temps assez long (un à plusieurs jours), il est alors rouge violacé ou violet.

La solubilité de l'oxyde mercurique dans le liquide au sein duquel il se produit est par suite d'une grande influence sur le produit obtenu.

PULVÉRISATION DES OXYDES MERCURIQUES

Tous les oxydes de mercure rouges ou orangés, après une pulvérisation un peu poussée, prennent une couleur jaunâtre. Malgré tout, cette couleur n'est pas complètement identique à celle de l'oxyde jaune du Codex; elle est toujours un peu plus ocrée.

Les oxydes mercuriques préparés par voie sèche sont beaucoup plus difficiles à pulvériser que les oxydes oranges et rouges obtenus par voie humide.

GROSSEUR DES GRAINS OBTENUS

Nous avons tenté de classer nos divers oxydes d'après la grosseur de leurs grains. Nous n'y sommes pas parvenus en utilisant les tamis du Codex, ni même de plus fins. Leur trame est trop lâche pour nos poudres; nous avons déjà vu que les poudres composées de particules de moins de 45 microns passent à travers le tamis n° 300, qui est parmi les plus fins que l'industrie fournisse.

Nous avons essayé alors de séparer nos produits par entraînement à l'air ou à l'eau. La densité des oxydes mercuriques ne permet que difficilement cette séparation suivant le degré de finesse.

Malgré tout, par entraînement à l'eau, nous avons pu extraire d'un oxyde rouge obtenu par voie sèche une minime quantité d'une poudre fine jaune orangé.

Nous avons mesuré le diamètre des grains de nos divers oxydes avec l'aide d'un oculaire micrométrique. Nous avons pris pour chaque essai le diamètre dans les deux sens d'une dizaine de grains et pris comme chiffre la moyenne.

Nous avons vu que les oxydes jaunes obtenus en employant la formule du Codex 1881 avaient des grains d'un diamètre de moins de 1 micron. Il en est de même de l'oxyde jaune obtenu en solution alcoolique à -13° . Mais ces mesures ne sont qu'approximatives, car il nous a été très difficile de faire des mesures précises en dessous du micron avec l'appareillage dont nous disposons. Aussi nous n'avons pas pu établir si la formule que donne le Codex est celle qui permet d'obtenir le produit le plus fin. Nous avons alors observé parallèlement le changement de couleur et l'augmentation du diamètre. Pour une même couleur, on constate ainsi que le diamètre est approximativement le même, quelle que soit l'origine du produit préparé par voie humide. Ainsi un oxyde jaune orangé a environ 3 à 10 microns de diamètre, un oxyde orange environ 20 à 25 microns, un oxyde rouge plus de 50 microns, un oxyde rouge lie de vin plus de 200 microns. L'oxyde rouge Codex obtenu par voie sèche est en général en paillettes de moins de 50 microns, les grains d'oxyde de cette taille, obtenus par voie humide, ne sont que d'une couleur orangée.

Tandis que les oxydes obtenus par voie humide sont de forme hémisphérique (du moins ceux d'une certaine taille que l'on peut nettement observer. Ils ne sont pas complètement sphériques, car la base de contact avec le cristallisoir est un plan diamétral), les oxydes faits à sec sont de forme plus irrégulière.

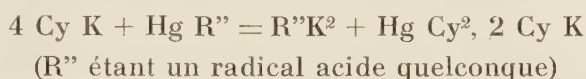
La forme et la couleur des produits sont plus aisément observables au microscope si on éclaire la préparation par en haut. Nous avons constaté ainsi, dans le cas de l'oxyde obtenu avec 4 volumes $\frac{1}{3}$ de solution saturée de chlorure de sodium après plusieurs réensemencements, que la face plane qui avait servi de base au sphérule présentait quatre zones alternées de coloration plus orangée au centre et vieux rouge vers la périphérie; or, nous avons fait quatre ensemencements. Ces zones représentent donc les quatre zones d'accroissement successif du grain. Le fait que leur couleur varie du rouge orangé au rouge violacé prouve que *la couleur n'est pas fonction seulement du diamètre total du grain, mais aussi en chaque point de la texture du magma cristallin,*

formé de très petits cristaux étroitement juxtaposés. Nous n'avons pu entrer dans l'étude plus détaillée de ces phénomènes, et nous avons négligé également les variations de la couleur de l'oxyde mercurique quand on le chauffe.

ANALYSE DES PRODUITS OBTENUS

Pour nous assurer que les corps que nous avons obtenus étaient bien des oxydes mercuriques purs, nous avons dosé le mercure dans les différents échantillons.

Nous avons choisi la méthode cyano-argentimétrique de M. DENIGÈS [31], qui est pratique, rapide et d'une grande précision. Voici cette méthode telle que la décrit l'auteur: « Lorsqu'on met un sel mercurique en présence d'un excès de cyanure de potassium, il se produit du cyanure mercurique qui tend à se combiner à l'excès de cyanure de potassium pour former du cyanure mercurio-potassique



« Si l'on ajoute au mélange de l'ammoniaque, de l'iodure de potassium et de l'azotate d'argent deci-normal on aura:



et au moment où cette double décomposition sera complète, un trouble blanc d'iodure d'argent apparaîtra. Chaque molécule d'azotate d'argent prendra deux molécules de cyanure de potassium, soit combiné à Hg Cy², soit libre et d'après la proportion qu'on en emploiera on pourra déduire la quantité de cyanogène combiné au mercure et, par suite, celle du mercure lui-même. »

Le tableau ci-contre montre que nos oxydes sont purs. Nous nous sommes malgré tout assuré qu'ils ne contenaient pas d'oxychlorures en employant la technique du Codex, dans laquelle on fait « bouillir 1 gramme d'oxyde dans 10 centimètres cubes de potasse à 1/10, on filtre et on acidule le filtrat avec de l'acide azotique. La liqueur obtenue, traitée avec une solution d'azotate d'argent, ne doit pas donner de trouble sensiblement plus fort que celui fourni par l'expérience à blanc, effectuée dans les mêmes conditions ».

Nous n'avons pas trouvé d'oxychlorures dans nos produits par cette méthode qui est sensible au 1/100^e.

OXYDE MERCURIQUE

	Dosage	Rendement	Couleur	Grosseur des grains	Attaque par divers réactifs		
					Acide oxalique	Bromure de Sodium	Antipyrine
Oxyde jaune Codex N° 1	99,7	100,2	poudre cristalline jaune	moins de 1 μ	100 %		52,8 %
Oxyde jaune Codex N° 2	99,98 100,08	100,3	poudre cristalline jaune	moins de 1 μ	100 %	59,7 %	51,0 %
Oxyde jaune orangé 15 vol.	98,1	78,5	poudre jaune orangée (mandarine)	6 à 9 μ	54,5 %		
Oxyde orangé 35 vol.	99,7	66,4	poudre orangée (orange)	20 à 25 μ	44,0 %	56,6 %	35,0 %
Oxyde orangé rouge 50 vol.	99,8	53,5	grains rouge pourpre	20 à 125 μ	38,5 %	47,3 %	23,0 %
Oxyde orangé Du Fau	99,0		poudre orangée		48,0 %	56,6 %	36,0 %
Oxyde NaCl 1 vol.	99,2	91,3	grains sphériques jaune orangé	5 à 8 μ	58 %	57 %	47 %
Oxyde NaCl 1 vol. 1 2		88,3	idem	7 à 11 μ			
Oxyde NaCl 2 vol.	98,8	88,0	idem	9 à 12 μ	52 %	57,7 %	29,4 %
Oxyde NaCl 3 vol.	99,0	76,4	grains sphériques orangé	12 à 18 μ			
Oxyde NaCl 4 vol.	98,9		grains rouge pourpre	250 à 280 μ	31 %	25 %	14,8 %
Oxyde NaCl 4 vol. 1 3	99,5	34,4	grains rouge fer nat	625 μ	15 %	11,5 %	4,6 %
Le même pulvérisé 15 min.	99,5		poudre orangée		39 %		30,0 %
Le même pulvérisé 2 heures	99,5		poudre jaune orangée		77 %	59 %	47,6 %
Oxyde rouge préparé par voie sèche - Tamis 60	99,9		cristaux rouges	325 μ	32 %	40,1 %	7,6 %
Même échantillon Tamis 80	—		idem	270 μ	32,7 %		6,6 %
Même échantillon Tamis 100	—		idem	200 μ	27,4 %	39,3 %	
Même échantillon Tamis 140	—		idem	140 μ	33,0 %	37,7 %	
Même échantillon Tamis 240	—		idem	65 μ		42,6 %	
Même échantillon Tamis 300	—		idem	moins de 50 μ		50,8 %	25,8 %
Même échantillon pulvérisé 15 minutes	—		poudre orangée		45,0 %		
Même échantillon pulvérisé 2 heures	—		poudre jaune orangée		66,2 %	58,4 %	45,2 %
Oxyde rouge préparé par voie sèche à plus de 400°	98,5		cristaux lamellés orangés		54,0 %		

On n'obtient du reste des oxychlorures que si l'alcali manque dans la préparation, ou si l'on verse la solution de potasse dans celle de bichlorure de mercure.

ATTAQUE DES OXYDES MERCURIQUES PAR DIVERS REACTIFS

Les oxydes mercuriques étant identiques doivent se comporter de la même façon à égalité de diamètre et de couleur et, si on compare deux échantillons de couleur différente, les vitesses d'attaque doivent être proportionnelles à la surface totale.

a) *Attaque par l'acide oxalique.* — Nous avons repris les expériences de J. KOSTER et S. STORK [46]. L'acide oxalique en solution à froid et plus rapidement à chaud attaque l'oxyde mercurique pour donner de l'oxalate mercurique, poudre blanche. Cette réaction est très rapide et très nette avec l'oxyde jaune et semble d'abord ne pas se produire avec l'oxyde rouge.

Dans nos essais nous avons suivi à peu près le protocole des auteurs cités.

Nous avons mis en contact 0 gr. 300 d'oxyde de mercure avec 10 centimètres cubes d'une solution à 6 p. 1.000 d'acide oxalique (soit 0 gr. 600 d'acide oxalique) dans un tube à essai surmonté d'un réfrigérant ascendant, qui a été chauffé durant deux heures au bain-marie bouillant. Le contenu du tube était séparé de l'oxalate de mercure formé par filtration et ce dernier lavé avec soin. Dans le filtrat, additionné des eaux de lavage, la quantité d'acide oxalique non transformée était dosée par titrage volumétrique.

Par cette méthode, les auteurs ont trouvé que le degré de l'attaque était proportionnel au temps de chauffage et au degré de pulvérisation préalable du produit essayé.

Nos résultats sont résumés dans le tableau de la page 86. Nous avons admis que nos oxydes jaunes ont été complètement transformés en oxalate mercurique, car il nous a fallu le même nombre de centimètres cubes d'ammoniaque pour neutraliser le filtrat après deux heures et après huit heures de chauffage au bain-marie bouillant.

Il est difficile de tirer des conclusions pour les oxydes rouges préparés par voie sèche, leur surface étant trop irrég-

gulière pour qu'on puisse la mesurer d'une manière exacte; on peut seulement dire que pulvérisés finement ces oxydes donnent des chiffres du même ordre que ceux des oxydes jaunes oranges.

Avec les oxydes obtenus par dilution et en présence de sels halogénés, l'attaque est très régulière et inversement proportionnelle à la grosseur des grains (et par là même à la couleur). D'autre part, les produits en gros grains finement pulvérisés se comportent comme les oxydes jaunes fins.

b) *Attaque par l'antipyrine.* — Nous avons voulu confirmer ces derniers résultats par d'autres essais. Nous basant sur les remarques de M. J. EURY [34], nous avons attaqué nos oxydes par des solutions d'antipyrine. « L'antipyrine est susceptible de se combiner en présence de l'eau à l'oxyde de mercure dans la proportion de deux molécules d'antipyrine pour une d'oxyde. » Cette combinaison s'effectue bien surtout à chaud. L'auteur écrit: « Lorsqu'on porte à l'ébullition une solution d'antipyrine en présence d'oxyde mercurique en excès la quantité de mercure dissoute dépend: 1° du degré de division de l'oxyde; 2° de la durée du chauffage; 3° de la quantité d'eau employée. »

Dans chaque essai, nous avons mis en contact dans un Erlenmeyer 0 gr. 500 d'oxyde avec 10 centimètres cubes d'une solution à 1/100° d'antipyrine (soit 100 milligrammes) et 190 centimètres cubes d'eau, puis nous avons chauffé 30 minutes au bain-marie. Nous avons ensuite filtré le tout sur des creusets tarés, genre Gooch en porcelaine dégourdie, nous avons bien lavé à l'eau distillée, passé à l'étuve à 60° et le produit sec a été pesé. Le tableau général page 86 donne le pourcentage d'oxyde dissous au cours de cet essai.

Cette méthode confirme la précédente à l'acide oxalique. Elle s'est montrée assez exacte; avec un même produit l'écart de pourcentage n'est pas plus de 1 %.

c) *Vitesse de solubilité dans le bromure de sodium.* — Enfin, nous avons fait un essai de vitesse de solubilité de l'oxyde mercurique dans une solution de bromure de sodium. Nous avons mis en contact dans un tube à essai 1 gramme d'oxyde avec 10 centimètres d'une solution de bromure de sodium au 1/2 (5 gr. de bromure de sodium, eau q. s. p. 10 centimètres cubes), nous avons agité vigoureusement le tout pendant 60 secondes exactement comptées au chronomètre. Après ce

contact, nous avons jeté le tout sur un filtre taré en porcelaine dégourdie (la filtration durait de 50 à 70 secondes), puis, après lavage et séchage, nous avons pesé. Nos résultats figurent sur le tableau page 86. Cette technique, quoique assez imprécise, confirme encore les résultats précédents, c'est-à-dire que l'attaque est inversement proportionnelle à la grosseur des grains tant pour les oxydes rouges obtenus par voie sèche que pour les oxydes obtenus par voie humide, et que les produits en gros grains après pulvérisation se comportent comme les plus fins.

DIMINUTION DU DIAMÈTRE DES GRAINS PAR DISSOLUTION

Nous avons constaté que les grains, en diminuant de taille par suite de leur dissolution, prenaient une couleur beaucoup plus jaune au cours de ces essais de dissolution partielle.

Dans le cas des hémisphérules obtenus en liqueur très diluée ou en présence d'halogénures alcalins, l'attaque ne se produit pas régulièrement sur toute la surface. Ces sphérules sont en effet formées de très fines aiguilles cristallines rayonnant à partir du centre et étroitement soudées les unes aux autres. L'action dissolvante du réactif d'attaque s'exerce entre les aiguilles et les isole les unes des autres. C'est ainsi que des sphérules de quelques dixièmes de millimètre de diamètre, de couleur rouge violet foncé avant attaque, prennent rapidement l'aspect de houppes cristallines jaune pâle, couleur correspondant au diamètre de chaque aiguille microcristalline, et non plus au diamètre global du sphérule.

Altérabilité à la lumière. — A la lumière les oxydes mercuriques s'altèrent. L'oxyde jaune verdit, puis noircit; il y a réduction. L'oxyde rouge brunit aussi, mais moins profondément et moins rapidement. L'altération des produits préparés en milieu dilué et en présence de sels halogénés est d'autant plus rapide que le produit est plus fin. Il semble que ce soient les oxydes orangés obtenus en présence de chlorure de sodium qui s'altèrent le plus rapidement à la lumière.

CONCLUSION

De cette étude sur les oxydes mercuriques, nous sommes en droit de conclure (et même en admettant que l'on arrive à démontrer un jour que l'oxyde rouge préparé par voie

sèche est un produit non identique à l'oxyde jaune préparé par voie humide) que la couleur de l'oxyde préparé à froid est fonction de la grosseur des grains. La pulvérisation, en diminuant la grosseur des grains, change aussi la couleur, couleur qui devient à peu de chose près celle du produit de même taille obtenu directement.

Nous sommes arrivé à ces conclusions en préparant par voie humide toute une gamme d'oxydes de différentes tailles, colorés du jaune au rouge violacé, préparation faite soit en milieu dilué, soit en présence de sels halogénés.

Nous avons vu que plus la précipitation de l'oxyde est longue à se produire, plus le produit final est coloré. La solubilité de l'oxyde dans le liquide au sein duquel il prend naissance est d'une grande importance dans cette préparation. D'ailleurs, le rendement est fonction de la couleur du produit (rendement assurément fonction de la solubilité de l'oxyde dans le liquide où il se précipite). Nous avons vu encore que l'on arrivait toujours à un produit jaunâtre par pulvérisation, quelle que soit la couleur du produit pulvérisé. Enfin, nous avons montré par l'attaque de nos produits à l'acide oxalique, au bromure de sodium et à l'antipyrine que ceux-ci se comportent en fonction de leur grosseur et non pas en fonction de leur origine.

B. — Oxyde cuivreux.

Ce corps existe dans la nature en octaèdres réguliers rouge violacé, c'est la *cuprite*. Suivant son mode de préparation, sa couleur peut varier du rouge violacé au vieux rose et même au jaune orange.

C'est ainsi que la réduction de la liqueur de Fehling en excès par le glucose fournit l'oxydure ordinaire rouge violacé qui répond exactement à la formule OCu^2 , tandis que, par action de la potasse sur la solution d'un sel cuivreux, on obtient un produit jaune très fin qui retient toujours plus ou moins d'eau (2 à 5 %). La plupart des auteurs ont regardé ce produit jaune comme un hydrate $4\text{OCu}^2, \text{H}^2\text{O}$. Cependant si on le sèche avec précaution, on voit que, sans changer d'aspect, il se rapproche de la formule OCu^2 . D'autre part, Max GRÖGER [36], préparant le même oxydure jaune à l'abri de l'air et en milieu tartrique, a réussi à l'obtenir presque anhydre (0,95 % d'eau, ce qui correspondrait à un hydrate $13\text{OCu}^2, \text{H}^2\text{O}$, très peu vraisemblable). Dans ces conditions, GRÖGER conclut à l'identité des produits rouge violacé et jaune et à la non-existence des hydrates cuivreux. Nous adopterons cette manière de voir, qui se trouvera confirmée par le fait que les oxydures rouge violet (et en particulier celui qu'on obtient par voie sèche) se transforment par simple pulvérisation en produits jaunes, comme l'oxyde mercurique rouge se transforme en oxyde jaune.

Comme dans l'étude de l'oxyde mercurique, ici encore nous nous sommes efforcé d'obtenir une gamme d'oxydes cuivreux de couleurs très différentes et de voir le rapport de leur couleur à la grosseur de leurs grains.

Préparation de l'oxyde de cuivre

1° *Réduction de la liqueur cupro-alcaline par le glucose.* — Nous avons fait varier la concentration de la liqueur cupro-alcaline et celle de la solution de glucose ainsi que la température.

L'emploi d'une quantité strictement suffisante de glucose pour réduire la liqueur cupro-alcaline donne, quelle que soit la concentration et quelle que soit la température, des oxydes

semblables, de couleur normale vieux rose. Il en est de même si on emploie un excès de liqueur cupro-alkaline par rapport à la quantité de glucose.

Mais nous nous sommes aperçu qu'avec un excès de glucose par rapport à la liqueur cupro-alkaline, on obtenait à la température ordinaire, en quelques minutes, un louche verdâtre d'abord, puis un précipité jaune, qui tend à prendre la couleur de l'oxyde normal avec le temps et l'élévation de la température. (Le liquide prend une coloration brunâtre, si la température s'élève, par suite de l'action de la soude sur le glucose en excès.) Nous avons fait alors de nombreux essais à la température du laboratoire avec un excès de glucose. La variation de la teneur en glucose (celui-ci restant malgré tout en excès), à volume constant, nous a donné des résultats plus intéressants. Ainsi, en utilisant une liqueur cupro-alkaline, formule de M. G. BERTRAND, dont 1 centimètre cube réduit 2 mgr. 75 de glucose, nous avons obtenu, à 20°, un oxyde jaune orange pâle, avec un excès de glucose de 400 fois la quantité nécessaire pour la quantité de liqueur cupro-alkaline employée. Avec un excès de glucose de 80, l'oxyde est jaune orange mandarine. Avec un excès de glucose de 40, le produit est déjà orangé rougeâtre; enfin, avec un excès de 20, nous avons eu l'oxydule de couleur vieux rose habituelle. Le volume dans cette réduction importe peu; nous l'avons fait varier de 1 à 100 sans observer une modification des produits obtenus.

Nous concluons donc que l'on peut obtenir, à la température ordinaire, toute une gamme d'oxyde cuivreux de couleur allant du jaune au rouge violacé en faisant varier simplement la teneur en glucose par rapport au volume de la liqueur cupro-alkaline.

L'oxyde de cuivre est d'autant plus jaune que la concentration en glucose est plus élevée par rapport à la quantité de cuivre entrant dans la liqueur cupro-alkaline. Le rendement en fonction de la quantité de cuivre qui entre dans la préparation a toujours été très voisin du rendement théorique. Nous nous sommes assuré de la pureté de nos produits par l'analyse. Nous avons dosé le cuivre soit en transformant l'oxydule en cuivre par réduction dans un courant d'hydrogène à haute température, soit, comme dans la méthode de M. G. BERTRAND, au moyen d'une solution titrée de permanganate de potassium. Nous avons trouvé dans les produits jaunes de 95,3 à 95,9 % d'oxyde cuivreux et dans les produits

rouges de 97,4 à 97,9 %. Il est logique de penser que ces produits excessivement fins ont conservé par adsorption de l'eau et quelques impuretés, et d'autant plus qu'ils sont plus fins.

En solution saturée de chlorure de sodium, nous avons eu un oxyde cuivreux de couleur plus foncée. Les grains qui forment les produits préparés ainsi sont nettement plus gros. En présence d'autres sels, tels que le sulfate de potassium, nous n'avons eu aucune modification.

2° *Emploi de réducteurs autres que le glucose.* — L'anhydride arsénieux ne nous a donné que des oxydules de couleur normale, vieux rose.

Le sulfate d'hydrazine, la phenylhydrazine se sont montrés réducteurs trop violents, les produits obtenus ainsi contenaient du cuivre.

3° *Réduction de la liqueur cupro-alkaline par le formol.* — Le formol réduit à froid la liqueur cupro-alkaline. Il se produit un précipité jaune au sein du liquide au bout de quelques minutes, puis ce précipité devient orangé et si on laisse se poursuivre l'action réductrice du formol, l'oxydule se transforme en cuivre. Par centrifugation, dès l'apparition du précipité nous avons isolé un produit très jaune (de même couleur que l'oxyde mercurique jaune Codex) contenant 98,1 % de OCu^2 . Ce produit était composé de grains de moins de 1 micron.

4° *Préparation d'oxyde cuivreux jaune suivant les indications de Max GRÖGER [36].* — L'oxyde est précipité de la façon suivante: 10 grammes de chlorure cuivreux pur et sec et 50 grammes de chlorure de sodium sont dissous dans 250 centimètres cubes d'eau bouillie chaude. On verse alors le mélange goutte à goutte à l'aide d'un entonnoir à robinet et en agitant énergiquement, dans une solution aqueuse contenue dans un vase de 600 centimètres cubes renfermant 10 grammes de soude caustique, 10 grammes de sel de Seignette et 150 centimètres cubes d'eau. On remplit complètement avec de l'eau, on bouche avec un bouchon en caoutchouc et on agite. On obtient ainsi une poudre jaune qu'on lave avec une solution de sel de Seignette, jusqu'à ce que le filtrat ne renferme plus de chlorure de sodium, puis à l'eau bouillie et refroidie. On sèche sur une plaque poreuse.

Par cette méthode nous avons obtenu des oxydes cuivreux jaunes de même couleur et de même degré de finesse que les plus fins de ceux obtenus par les autres méthodes. Les dosages nous ont donné de 96 à 96,6 % en OCu^2 . Max GRÖGER a trouvé que ce produit retient toujours de 2,54 à 0.95 % d'eau.

PULVÉRISATION DE L'OXYDULE DE CUIVRE

La pulvérisation éclaircit la couleur des produits rouges, mais même une très longue pulvérisation n'arrive pas à donner des produits aussi jaunes que ceux obtenus directement.

Oxyde cuivreux par voie sèche. — Un échantillon d'« oxyde cuivrique » en fil commercial, pour analyse organique, nous a donné par pulvérisation toute une gamme de produits de plus en plus clairs, à mesure que la pulvérisation était plus poussée.

Ce produit était en réalité constitué par de l'oxyde cuivreux presque pur; il contenait en effet 98,1 % de OCu^2 .

L'expérience nous a d'ailleurs montré qu'en oxydant au rouge sombre le cuivre en fil, par un courant d'oxygène, on obtenait un produit constitué superficiellement par de l'oxyde cuivrique, mais dont la masse était formée de cuprite cristallisée pure.

DIAMÈTRE DES GRAINS

Il nous a été difficile d'évaluer le diamètre des grains d'oxydule de cuivre; ceux-ci étaient très fins et d'une taille que notre appareillage ne permettait pas de mesurer avec précision. Malgré tout, il semble que les produits jaunes sont environ 4 fois plus fins que les orangés qui eux ont des diamètres inférieurs au micron.

Les grains les plus gros que nous ayons obtenus ont environ 70 à 90 microns; ils sont rouges violacés.

Conclusion. — En résumé, comme avec l'oxyde mercurique, nous avons obtenu une gamme d'oxydules allant du jaune au rouge violacé. Nous avons pu obtenir par trois méthodes des oxydes cuivreux jaunes.

La pulvérisation, en diminuant le diamètre des grains d'oxydule, fait passer la couleur des produits rouge foncé au jaune.

Ces oxydules sont très altérables à l'air; ils brunissent et se transforment en oxyde cuivrique et d'autant plus vite qu'ils sont plus fins.

C. — Trisulfure d'antimoine.

Parmi les corps dont la couleur change à la suite d'une pulvérisation un peu poussée, nous devons citer le trisulfure d'antimoine et le kermès.

Le trisulfure d'antimoine anhydre $S^3 Sb^2$ existe sous deux formes: le sulfure cristallisé et le vermillon d'antimoine amorphe de couleur rouge orangé, préparé par l'action de l'hyposulfite de sodium sur une solution chlorhydrique de trichlorure d'antimoine.

Ce vermillon d'antimoine normalement rouge grenat prend à la suite d'une longue pulvérisation une couleur tendant vers l'orangé et le jaune. En faisant varier les conditions de sa préparation on obtient toute une gamme de produits de couleur allant du rouge vineux à l'orangé mandarine. D'après L. WOHLER et C. CONDREA [78] ces différences de couleur seraient en relation avec la grosseur du grain. L. M. CURRIE [27] est aussi de cet avis et il pense que le trisulfure d'antimoine amorphe est jaune quand il est dans un état de grande division et de couleur cramoisie lorsque le grain est gros. Ce même auteur a constaté que ce trisulfure était totalement amorphe par son analyse aux rayons X et DEBYE a confirmé ce résultat.

Par contre, certains auteurs ont cru pouvoir attribuer cet effet de polychromie à l'état d'hydratation du trisulfure d'antimoine rouge précipité (la variété noire est anhydre).

Il n'en est rien, car GUINCHART et CHRÉTIEN [38] ont obtenu du sulfure rouge par voie sèche et ce sulfure, examiné au microscope, apparaît comme formé de petits globules transparents, d'un rouge grenat.

ZANI [79] a, d'autre part, trouvé que le sulfure précipité rouge orangé correspond bien à la formule $S^3 Sb^2$.

Enfin, BAUBIGNY [14], en dosant l'antimoine à l'état d'antimoniate d'antimonyle $Sb O^3$, $Sb O$, conclut que le trisulfure d'antimoine répond bien à la formule $S^3 Sb^2$, quelle que soit sa couleur.

Il ne peut pas être question d'allotropie, puisque ce trisulfure d'antimoine est amorphe; il est donc plus simple d'admettre l'identité des différents échantillons, malgré leur différence de couleur.

Dans le but de contrôler la variation de couleur en fonction du diamètre des grains, nous avons préparé de nombreux échantillons en faisant varier les conditions de préparation et la température.

C'est en suivant le mode de préparation qu'indique BAUBIGNY que nous sommes arrivé à préparer une gamme de trisulfure d'antimoine assez pur de couleur différente.

Cet auteur emploie une solution d'émétique qu'il précipite par l'hyposulfite de sodium en présence d'acide tartrique. « De cette façon, on pare à tout dépôt de composés basiques, dus à l'action décomposante de l'eau sur les sels d'antimoine. A 80°, le liquide vire de suite au jaune orangé puis au rouge cinabre. Ce vermillon contient 99,8 % de S^3Sb^2 . » BAUBIGNY fit un second essai en modifiant les proportions et en opérant à froid. « Je diminuai l'acide tartrique et augmentai l'hyposulfite de sodium. Le mélange des dissolutions fut abandonné à lui-même 24 heures; la liqueur claire décantée, le précipité est lavé à l'eau froide d'abord et ensuite avec de l'eau à 60° pour enlever le bitartrate de potassium qu'il contenait. Le produit séché ne céda que fort peu de soufre au sulfure de carbone et sensiblement rien à l'acide tartrique. » Ce produit contient 99,7 % de S^3Sb^2 . L'auteur conclut: « A froid comme à chaud, avec l'émétique et l'acide tartrique, la matière colorante du vermillon d'antimoine formée par l'action de l'hyposulfite de sodium est donc en tant qu'espèce chimique le S^3Sb^2 . S'il possède une teinte spéciale, cela tient aux conditions de formation. »

Suivant ces indications, nous avons fait de très nombreux essais en faisant varier les concentrations, les proportions et la température.

C'est en milieu dilué et à la température ordinaire que nous avons obtenu le produit le plus pur et le plus orangé. Ce trisulfure ne contenait pas de soufre. Il était en sphérules très fines et transparentes de diamètre inférieur ou égal à 0,5 micron. A l'ébullition, nous avons obtenu des produits d'un rouge vineux, de diamètre allant jusqu'à 3 et 4 microns. Ces produits contenaient des quantités notables de soufre. Par pulvérisation, ils prenaient une couleur qui évoluait vers celle des sulfures d'antimoine oranges.

D. — Kermès.

Le kermès, d'après les travaux de M. J. BOUGAULT [18], étant un mélange de pyroantimoniate de sodium et de trisulfure d'antimoine amorphe, il est à prévoir que la couleur du kermès doit être sensible à la pulvérisation, puisque le trisulfure change de couleur par pulvérisation.

En fait, le phénomène est beaucoup moins marqué avec le kermès qu'avec le sulfure d'antimoine.

Nous avons préparé des kermès en modifiant autant qu'il nous a été possible le mode opératoire de CLUZEL. Nous espérons obtenir ainsi des produits de couleur différente, mais nous n'avons obtenu que des produits de couleur ordinaire, malgré leur différence de grosseur de grains.

Nous avons dilué le liquide au sein duquel précipite le kermès; nous avons ajouté des chlorures, des bromures; nous avons refroidi brusquement, très lentement (en 48 heures à la marmite norvégienne); aucune de ces préparations ne nous a donné des produits intéressants au point de vue de leur couleur. Le diamètre des grains est environ de 5 à 15 microns. Ces grains sont ronds, mais semblent moins transparents, à cause de leur couleur plus foncée.

Cependant, on obtient un changement de couleur très grand par pulvérisation au mortier d'agate de tous ces kermès; le changement de couleur, comme dans le cas du sulfure d'antimoine, se produit lorsque le diamètre des grains passe de 3 à 1 micron. Ainsi s'explique le fait que la préparation du kermès ne fournit jamais de produits rouges, ni orangés, le diamètre des grains reste toujours trop grand.

**E. — Bichromate de potassium.
Ferricyanure de potassium.**

Cas du nitroprussiate de sodium

Ces deux corps se présentent en très gros cristaux.

Le bichromate de potassium (W. OSTWALD [56]) rouge orangé en gros cristaux fournit après une pulvérisation de quelques minutes une poudre fine jaune citron.

Le ferricyanure de potassium présente le même phénomène et, de brun rouge, il devient jaune pâle après pulvérisation. Il y a eu nettement changement de couleur et non pas seulement éclaircissement du produit. La comparaison avec la pulvérisation du nitroprussiate de sodium permet bien de mettre en évidence le phénomène. Le nitroprussiate de sodium en cristaux est brun rouge grisâtre, couleur assez voisine de celle des cristaux de ferricyanure de potassium. Si l'on pulvérise 10 minutes ces deux produits, on a, d'une part une poudre de nitroprussiate de sodium de couleur brun rose sale, et d'autre part une poudre de ferricyanure de potassium de couleur jaune. La pulvérisation a seulement éclairci la couleur du nitroprussiate, elle a changé la couleur du ferricyanure de potassium.

Pour ces trois sels, il y a parallélisme entre le changement de couleur en fonction de la finesse des poudres et le changement de couleur en fonction de la concentration des solutions (M. M. GUILLOT [37]).

F. — Autres cas.

Parmi les corps dont la couleur évolue à mesure que la grosseur des grains diminue dans le sens du violet au rouge puis à l'orangé et parfois au jaune, nous devons encore citer le sulfure de mercure, l'oxyde ferrique anhydre, le phosphore, le sélénium.

Le sulfure de mercure peut se présenter sous deux variétés: une préparée par synthèse par voie humide, l'autre par voie sèche en triturant 5 parties de mercure avec 1 partie de soufre. Ce dernier produit est l'éthiops minéral, que l'on purifie par volatilisation. Il se transforme alors en cinabre artificiel ou vermillon, qui en gros cristaux est violet gris et devient rouge violacé, puis rouge vermillon par pulvérisation. L'analyse de nos sulfures de mercure a donné 99,4 % de S Hg.

La couleur de l'oxyde ferrique anhydre $O^3 Fe^2$ (oligiste) passe par pulvérisation du brun violet au brun jaune, comme le signalent L. WOHLER et C. CONDRÉA [78]. Nous avons pu le constater sur une série de sesquioxides de fer anhydres préparés par calcination du sulfate ferreux à haute température avec ou sans chlorure de sodium. (Le chlorure de sodium permet d'obtenir une meilleure cristallisation.) Les mêmes auteurs citent encore le phosphore; le phosphore rouge vitreux passe du violet gris au rouge violacé et au rose légèrement orangé par pulvérisation.

M. M. GUILLOT [37] y ajoute l'exemple du sélénium rouge vitreux. « Récemment fondu il est amorphe. Il présente une cassure conchoïdale et un éclat métallique. Sa poudre grossière est noire, très fine, elle devient rouge violacé; plus fine encore, rouge orangé pâle. »

Le chromate de plomb présente une grande polychromie, mais l'incertitude de sa composition ne nous permet pas d'en tirer des conclusions. Il en est de même pour le sulfure de cadmium.

Les corps bleus peuvent également changer de couleur par pulvérisation; ce phénomène n'est pas l'apanage des corps rouges.

Le cobaltitriaquotrisulfocyanate $[Co (SCN)^3 (H^2O)^3]$ complexe non électrolyte bien cristallisé est bleu violet en gros cristaux, bleu vert intense en poudre fine.

Dans tous les cas qui viennent d'être envisagés, la couleur évolue du violet au vert ou du violet rouge à l'orange.

M. M. GUILLOT a signalé un changement de couleur en sens inverse « avec le chlorure cobalteux $\text{Cl}^2 \text{Co}$, $6\text{H}^2\text{O}$, qui, rouge framboise en cristaux moyens, vire au rose violacé quand on le pulvérise, en même temps qu'il blanchit. La teinte a évolué légèrement du rouge au violet ».

Enfin, la pulvérisation de certains corps d'origine végétale peut également changer leur couleur; un des cas les plus classiques et les plus typiques est celui de l'aloès qui présente une couleur « vert bouteille » en gros morceaux et qui en poudré fine est d'une couleur jaune d'or.

Conclusion de l'influence de la grosseur des grains sur la couleur des poudres

Les corps ne changeant pas de teinte par suite de la pulvérisation sont très rares.

Dans la majorité des cas, le changement de teinte est très faible et est masqué par le blanchissement, dû à l'augmentation du nombre de réflexions à la surface des grains, à mesure que la poudre devient plus fine. Avec certains corps, au contraire, la couleur change complètement en fonction de la grosseur des grains.

Les auteurs ont décrit abondamment les phénomènes relatifs à l'oxyde mercurique, à l'oxyde cuivreux, au trisulfure d'antimoine, à l'oxyde ferrique anhydre, au bichromate de potassium, au phosphore rouge. Ce qu'ils n'ont pas fait, en général, c'est de s'efforcer d'obtenir toute une gamme de produits de couleurs différentes par le même mode opératoire, en changeant progressivement une seule des conditions expérimentales et en vérifiant que le produit reste pur. C'est ce que nous avons pu réaliser pour l'oxyde mercurique, et dans une certaine mesure pour l'oxyde cuivreux et le trisulfure d'antimoine.

L'hypothèse de M. M. GUILLOT [37] semble rendre compte d'une manière satisfaisante de l'ensemble des faits observés. D'après cette hypothèse, c'est à un déplacement de la courbe d'absorption en fonction de l'épaisseur de la couche absorbante traversée par la lumière que l'on doit ce phénomène à première vue curieux.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA PULVERISATION SUR LA FLUORESCENCE ET SUR LA PHOSPHORESCENCE DE QUELQUES POUDRES

Action de la pulvérisation sur la fluorescence

Certains corps exposés au rayonnement ultra-violet d'une lampe à vapeur de mercure, munie d'un écran de Wood, présentent le phénomène de fluorescence. Bon nombre de ces corps étant utilisés en pharmacie, nous avons pensé qu'il était intéressant de voir l'influence que pouvait avoir la pulvérisation sur l'intensité et la couleur de leur fluorescence.

Cette question présente un intérêt d'autant plus grand que de nombreux auteurs (Ed. BAYLE et R. FABRE [15], Ph. BRETIN et A. LEULIER [20], J. MAHEU [50], J. VOLMAR [76], etc.), au cours de ces dernières années, ont proposé d'utiliser les rayons ultra-violets pour l'essai d'identité et de pureté de certains corps, examen simple, rapide et ayant l'avantage de ne pas détruire l'échantillon soumis à l'expérience. La technique de ces essais, quoique bien définie par les auteurs, ne fixe pas la grosseur des grains. Seuls M. GUYOT [39] indique « que la fluorescence de certains corps solides peut être influencée selon le degré de finesse » et P. W. DANSK WORTH [28], cité par BERNHEIM et GUYOT [16] dans leur *Traité d'analyses par les rayons ultra-violet*s, « que la fluorescence de certains solides peut être influencée selon le degré de finesse; une

poudre grossière reste non fluorescente, alors que la même préparation en poudre plus fine donne une fluorescence ».

Nous avons utilisé une lampe à vapeur de mercure « *Panscope* » à allumage par basculage et à radiation filtrée de longueur d'onde 3.650Å. La fluorescence a été seulement évaluée de visu par comparaison d'une manière qualitative.

1° COMPOSÉS DÉFINIS

a) *Substances dont la fluorescence diminue par pulvérisation*

1° Le chlorure de plomb, Cl^2Pb , possède une fluorescence jaune claire assez intense. Cette intensité s'atténue rapidement par pulvérisation et après une longue pulvérisation, le produit prend une fluorescence brun sombre peu intense.

2° Le calomel ou le protochlorure de mercure précipité présentent une vive fluorescence orangée; après pulvérisation cette fluorescence est très assombrie.

3° L'oxyde de zinc officinal donne une fluorescence jaune verdâtre intense. Après une assez courte pulvérisation, cette fluorescence devient gris vert (même couleur que celle de l'oxyde de zinc non pulvérisé, mais bien moins intense); une plus longue pulvérisation diminue encore la luminosité qui devient presque nulle après moins de 20 minutes de pulvérisation au mortier d'agate.

Avec de la zincite cristallisée, on a une fluorescence jaune, assez peu homogène, bien moins intense qu'avec l'oxyde de zinc ordinaire. Par pulvérisation l'intensité de la fluorescence diminue aussi beaucoup; après 20 minutes on a une fluorescence faible brun sombre.

4° Le sulfure de baryum donne une fluorescence orangée faible, qui s'affaiblit beaucoup par pulvérisation en virant vers le jaune vert.

5° L'acétate d'urane donne une fluorescence vert bleu intense. Après une pulvérisation prolongée cette fluorescence a beaucoup diminué d'intensité.

6° Le nitrate d'urane change peu d'aspect après pulvérisation; sa fluorescence jaune vert extrêmement intense devient seulement un peu moins lumineuse.

7° Le benzoate de soude présente une fluorescence rose violacé d'une certaine intensité. Après pulvérisation, cette

fluorescence est toujours rose violacé, mais il y a une notable diminution de luminosité. Cette poudre de benzoate semble plus sombre en surface et beaucoup plus lumineuse en profondeur dans les anfractuosités.

8° Le salicylate de soude donne une fluorescence d'une très grande intensité violacée bleuâtre. Après pulvérisation de 15 minutes, cette fluorescence est bien moins intense; la couleur de fluorescence est devenue violet légèrement rose; malgré tout, ce corps reste encore très fluorescent même après une longue pulvérisation.

9° Le salicylate de lithium a une fluorescence de même couleur que celle du salicylate de soude mais bien moins intense. Cette intensité diminue encore après pulvérisation.

10° La fluorescence du salol, blanc vert bleuâtre, s'assombrit par pulvérisation.

11° Il en est de même de celle de l'anhydride phtalique qui, de bleu violacé assez intense, devient plus mauve et surtout plus sombre.

12° Avec le valérianate de quinine, la fluorescence de blanc légèrement violacé devient après pulvérisation moins lumineuse, mais la couleur reste identique.

13° Par pulvérisation la fluorescence jaune verdâtre intense de l'hydrastine perd de son intensité.

14° Il en est encore de même de celle blanc bleuté, peu intense, d'ailleurs, du chlorydrate d'hydrastine.

15° La pureté de nos échantillons de novocaïne ne nous a pas permis de constater l'influence de la pulvérisation sur les impuretés qui rendent parfois ce corps fluorescent.

16° La coumarine a une fluorescence violette; après une pulvérisation de quelques minutes, cette fluorescence est toujours violette mais bien plus sombre, quoique la couleur semble s'être avivée.

17° Le saccharinate de soude présente une fluorescence couleur chair, qui devient plus sombre et plus violacée après une pulvérisation du produit.

18° Le nucléinate de manganèse a une fluorescence faible brun beige, qui fonce légèrement après pulvérisation en tendant vers le violet.

Il est à remarquer que, pour tous les corps que nous venons de citer, la poudre, à la lumière du jour, est d'autant plus blanche qu'elle est plus pulvérisée, tandis qu'en lumière ultra-violette, la poudre est d'autant plus sombre que plus pulvérisée; il en est de même pour les deux sels d'urane colorés essayés.

b) *Substances dont la fluorescence est intensifiée par la pulvérisation.*

19° L'acide sulfosalicylique a une fluorescence bleue pâle assez intense. Après pulvérisation, cette fluorescence est légèrement plus rosée et plus intense.

20° Le paraphénylènediamine donne une fluorescence violet très sombre; la fluorescence de ce corps pulvérisé devient violette et plus intense, et enfin après une longue pulvérisation cette fluorescence passe au violet plus clair.

21° La quinine base prend aux rayons ultra-violets une fluorescence mauve foncé; après 10 minutes de pulvérisation, cette fluorescence est d'un violet bien plus bleuté, avec, semble-t-il, une augmentation de luminosité.

22° La fluorescence du bromhydrate basique de quinine de rose violacé pâle passe, après pulvérisation à un rose plus lumineux.

23° L'acide chrysophanique possède une fluorescence brun jaune qui, après pulvérisation du produit devient un peu plus lumineuse.

24° La rhaponticine (1) donne en fins cristaux une fluorescence violette assez comparable à celle du salicylate de soude, mais pulvérisée elle donne une fluorescence plus intense et d'un violet beaucoup plus blanc.

2° DROGUES D'ORIGINE VÉGÉTALE

1° L'aloès du Cap possède une fluorescence brun orange en morceaux, finement pulvérisé, cette fluorescence devient jaune orangé et un peu plus lumineuse.

(1) Nous remercions M. ESTÈVE, qui a bien voulu mettre à notre disposition un échantillon de rhaponticine pure, préparée par lui au cours d'un travail encore inédit.

2° Avec l'aloès de Curaçao, du brun terre de Sienne, la fluorescence passe au jaune orange, un peu plus intense.

3° La gomme-gutte en morceaux donne une fluorescence brun verdâtre assez faible; pulvérisé, le même échantillon possède une fluorescence jaune verdâtre bien plus intense.

4° La gomme-laque en écailles légèrement concassées, présente une fluorescence jaune brun tandis que ce produit finement pulvérisé donne une fluorescence orangée jaune vif bien plus lumineuse.

5° La gomme-ammoniaque possède une fluorescence jaune brunâtre en morceaux qui devient plus intense et blanc jaunâtre en poudre fine.

6° Il en est de même avec la résine de scammonée, qui présente une fluorescence gris-blanchâtre en morceaux, et blanc bleuté plus intense en poudre fine.

7° La résine de gaïac en morceaux présente en certains points une fluorescence bleu violacée, la masse étant sombre. Par pulvérisation, la fluorescence tend au violet et est d'autant plus intense que la poudre est pulvérisée plus finement.

Par contre, seules des substances résineuses essayées, la colophane en poudre très fine a une fluorescence bien moins intense que la colophane très légèrement pulvérisée. Cette fluorescence pour la poudre grossière est assez intense et blanc-bleuté, pour la poudre pulvérisée longuement elle est assez sombre et violet-lilas.

CONCLUSION

Nous venons de voir que *la plupart des composés définis minéraux fluorescents voyaient leur fluorescence diminuée par pulvérisation. Avec les composés organiques, tantôt la fluorescence diminue, tantôt elle augmente. Quant aux résines naturelles, presque toutes ont leur fluorescence augmentée.*

Il est possible que dans quelques cas particuliers cette variation de fluorescence soit partiellement attribuable à une modification de structure chimique ou cristalline. Mais nos expériences antérieures nous autorisent, au moins en ce qui concerne les substances organiques, à considérer comme

exceptionnels de tels changements de structure sous l'influence de la pulvérisation.

Il est donc très probable qu'il s'agit ici d'un phénomène comparable à la variation de couleur des poudres en fonction de la grosseur des grains.

Il est à peine nécessaire d'insister sur l'intérêt pratique du phénomène.

ED. BAYLE et R. FABRE [15] ont dit « que pour devenir une véritable constante physique, la fluorescence demandait à être définie tant au point de vue de la couleur, qu'à celui de l'intensité de la lumière émise dans des conditions d'excitation déterminées ». Notre travail montre que *l'on doit aussi tenir compte de l'état de division du corps essayé* et de la pulvérisation préalable qu'il a pu subir au même titre que de son origine et de son degré de pureté.

ACTION DE LA PULVÉRISATION SUR LA PHOSPHORESCENCE

Les substances phosphorescentes se distinguent des substances fluorescentes en ce que ces dernières deviennent lumineuses si on les irradie par les rayons ultra-violet, mais redeviennent instantanément obscures dès que l'irradiation cesse. Au contraire, l'émission lumineuse subsiste après extinction de la lampe à rayons ultra-violet avec les substances phosphorescentes, et l'intensité ne décroît ensuite avec le temps que très lentement.

F. PREVET [63] a préparé du sulfure de zinc hautement phosphorescent, exempt de cuivre, par réaction du soufre sur le zinc à 3.000°. Il obtient ainsi, après explosion, une würtzite SZn très pure, bien cristallisée, très phosphorescente qui, par pulvérisation, ne se transforme pas en blende, ainsi que le montre l'analyse cristalline aux rayons X. Nous avons vu plus haut (Première partie, Chapitre I) qu'au contraire la würtzite naturelle, qui n'est pas phosphorescente, se transforme aisément en blende par pulvérisation.

Au cours de ses essais, F. PREVET a constaté que la phosphorescence de ses échantillons diminuait régulièrement quand on prolongeait la pulvérisation. Des mesures précises du diamètre moyen des grains, combinées avec des déterminations quantitatives d'intensité de phosphorescence, effectuée au phosphoromètre, lui ont permis de conclure que « la phosphorescence est proportionnelle à la grosseur des

grains, et qu'elle ne s'annulerait que quand le diamètre de ses grains tendrait vers zéro ».

L'auteur attribue la phosphorescence à un état de tension de la maille cristalline dû à une distorsion résultant du refroidissement rapide du produit, au moment de sa préparation. La pulvérisation annulerait cette tension, à la surface des grains seulement.

CHAPITRE III

INFLUENCE DU DEGRE DE FINESSE DES POUDRES SUR LEUR POINT DE FUSION

Quelques auteurs ont signalé que le degré de finesse des poudres a une influence sur les constantes physiques des corps.

Ainsi, d'après PAWLOW [61], le salol en cristaux de 2μ de diamètre fond à $1^{\circ}1$ au-dessous des cristaux de 40μ de diamètre, l'écart du point de fusion entre les cristaux de 2μ et ceux de 1 à 2μ de diamètres serait même de 4 à 7° pour le salol, l'antipyrine, la phénacétine.

ADAM [8] aurait trouvé un point de fusion de 80° pour l'acétamide cristallisée, et de 17° pour le même produit en film sur l'eau. Mais MEISSNER [54] a montré que c'était une erreur; il trouve des écarts de $0^{\circ}2$ à $0^{\circ}36$ pour des films de 0 mm. 8 avec l'azobenzène, l'acide myristique et la tristéarine.

Nous nous sommes efforcés en vain de mettre en valeur une différence notable entre les points de fusion des poudres très finement pulvérisées et non pulvérisées tant avec le tube capillaire qu'avec le bloc MAQUENNE, pour le salol, le menthol, le thymol, le bromure de camphre, la vanilline, l'acétanilide, la phénacétine, la cocaïne et son chlorhydrate, ces mesures étant faites à 1° près. Nous en concluons que le phénomène peut être négligé en pratique.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA GROSSEUR DES GRAINS DES POUDRES SUR LEUR VITESSE DE REACTION

VITESSE DE RÉACTION. — C'est un fait bien connu et que confirme l'expérience de chaque jour qu'un corps solide réagit d'autant plus vite et d'autant mieux qu'il est en poudre plus fine. La vitesse est proportionnelle à la surface dans le cas d'une réaction chimique entre solide et liquide. Or la surface, comme nous allons le voir, varie comme l'inverse du diamètre des grains au cours de la pulvérisation. Supposons un cube de 2 centimètres de côté; chacune de ses faces a une surface de 4 centimètres carrés; la surface du cube est donc de $6 \times 4 = 24$ centimètres carrés; le volume est de $2 \times 2 \times 2 = 8$ centimètres cubes. Si nous divisons ce cube par trois plans médians en 8 cubes élémentaires de 1 centimètre de côté le volume total ne changera pas, tandis que la surface de chaque cube deviendra 6 centimètres carrés et que la surface de l'ensemble sera alors $6 \times 8 = 48$ centimètres carrés, c'est-à-dire le double de la surface initiale du grand cube.

Le même raisonnement pouvant être prolongé à l'infini, on voit que la surface totale variera en raison inverse du diamètre des grains cubiques. Un raisonnement analogue peut être fait pour un solide de forme quelconque.

Si le diamètre des grains cubiques passe de 1 millimètre à 1/10 de micron, la surface passera de 6 millimètres carrés à 6 décimètres carrés. La vitesse de réaction devra donc être multipliée par 10.000, ce qui est en accord avec les chiffres que nous avons obtenu dans la mesure de solubilité de l'anhydride arsénieux octaédrique avant et après pulvérisa-

tion. Ainsi s'explique le fait à première vue surprenant (voir p. 25) que la solution est saturée en quelques heures avec une poudre fine, tandis qu'elle ne l'est pas en plusieurs mois avec des cristaux non pulvérisés. Les essais d'attaque des oxydes mercuriques par les solutions d'acide oxalique d'antipyrine et de bromure de sodium (voir p. 86 et suivantes) sont aussi très démonstratives à cet égard. Mais dans ce cas, nous avons à faire à des « sphéro-cristaux », qui dès le début de l'attaque se transforment en houppes cristallines par suite de la pénétration du liquide entre les cristaux disposés radialement. Il en résulte que la surface se trouve augmentée considérablement et que la vitesse de réaction n'est plus fonction du diamètre des grains que pendant un court intervalle de temps au début de l'attaque.

ALTÉRABILITÉ. — L'altérabilité à l'air et à la lumière des produits est également fonction du degré de finesse de leur poudre. L'oxyde mercurique devient noir par réduction, et d'autant plus vite qu'il est en grains fins; ainsi les oxydes jaunes sont attaqués très rapidement, tandis que les oxydes orangés et rouges sont bien moins sensibles à la lumière. Cette action est également sensible sur les pommades aux oxydes mercuriques. La transformation de l'oxyde cuivreux en oxyde cuivrique est, elle aussi, fonction de la grosseur des grains.

Avec un oxyde très jaune, nous avons trouvé par analyse des teneurs en $O\ Cu^2$:

90,4 % 30 heures après sa préparation.

81,9 % 4 jours —

34,9 % 25 jours —

le produit étant bien sec et conservé en flacon fermé. Avec un oxyde plus gros dans les mêmes conditions et après les mêmes temps nous avons obtenu :

95,41 90,4 et 58,5 %

Enfin avec un oxyde orangé bien plus gros :

95,7 93,3 et 85,8 %

CONCLUSIONS GENERALES

Nous avons constaté que la pulvérisation provoquait une modification de structure dans les cas suivants :

1° Le soufre insoluble dans le sulfure de carbone est lentement transformé en soufre soluble dans ce même solvant.

2° L'anhydride arsénieux vitreux est très vite transformé en anhydride arsénieux octaédrique, bien moins soluble dans l'eau.

3° D'autre part, nous avons vérifié et classé un certain nombre de réactions chimiques déjà connues, entre composés solides, provoquées par la pulvérisation.

Par contre, nous concluons que la pulvérisation ne provoque :

1° Aucune transformation du sublimé en calomel, ni inversement; aucune transformation du kermès en soufre doré d'antimoine.

2° Aucune mutarotation du glucose α et du glucose β .

3° Aucune racémisation de l'acide tartrique, de l'émétique, du saccharose, du glucose α et du glucose β , de divers glucosides (amygdalosite, salicoside, β méthylglucoside), ni de l'hyoscyamine et de la cocaïne.

4° Aucune altération par hydrolyse (au contact de la vapeur d'eau de l'air) du saccharose, de l'aspirine, des glucosides (amygdalosite, salicoside, β méthylglucoside), de la cocaïne et de son chlorhydrate, de l'hyoscyamine.

Ces résultats nous permettent de conclure que les composés minéraux sont généralement plus aptes à subir des modifications de structure sous l'influence de la pulvérisation que les composés organiques et en particulier ceux existant dans

les drogues naturelles (glucosides, alcaloïdes, etc.). *A fortiori*, il nous paraît qu'en aucun cas la pulvérisation ne risque de modifier la composition chimique d'une drogue.

En ce qui concerne l'influence de la grosseur des grains sur les propriétés physico-chimiques, nous avons pu, en modifiant légèrement le mode de préparation indiqué par le Codex, pour l'oxyde mercurique jaune, obtenir des oxydes à grains plus ou moins gros (entre $0,1\mu$ et 1.000μ) dont la couleur varie du jaune citron au violet sombre en passant par l'orangé et le pourpre. Un résultat analogue a été obtenu avec l'oxyde cuivreux et le trisulfure d'antimoine. Ces résultats complètent les faits antérieurement connus de la relation entre la grosseur des grains et la couleur des poudres. Au point de vue pratique, ils mettent en lumière la nécessité de ne considérer la couleur comme caractéristique d'une substance chimique définie, à l'état solide, qu'à la condition de préciser la grosseur des grains. Dans le cas de poudres de drogues végétales, la variation de couleur de la poudre d'aloès en fonction de sa finesse n'est donc qu'un cas particulier du phénomène précédent.

Nous avons mis en évidence un phénomène analogue lié à la fluorescence. Nous avons trouvé d'une manière générale que les composés essayés présentaient une fluorescence d'autant moins intense que leur poudre était plus fine tandis que l'on observe le contraire dans le cas d'un certain nombre de composés organiques et de la plupart des résines, et gommes-résines, utilisées en pharmacie. En raison de l'extension prise par les méthodes d'essai des drogues aux rayons ultra-violets, il nous paraît utile de signaler ce phénomène.

En ce qui concerne l'influence de la finesse des poudres sur la solubilité et la vitesse de réaction ou de solubilité, nous n'avons fait que vérifier les notions déjà acquises antérieurement.

Enfin, nous n'avons pu mettre en évidence aucune variation décelable du point de fusion en fonction du degré de finesse.

Vu : *Le Doyen*,
Paul GUÉRIN.

Vu : *Le Président de Thèse*,
A. GORIS.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

BIBLIOGRAPHIE

1. *Codex Medicamentarius Gallicus. Pharmacopée française* 1908. 1 vol., plus deux suppléments (1920 et 1925). Paris, Masson édit., 1927.
2. *Codex Medicamentarius. Pharmacopée française* 1884. Paris, Masson édit., 1884, p. 247.
3. *Formulaire pharmaceutique du Service de Santé de l'Armée*. Paris, Imprimerie Nationale, 1930, vol. I, p. 62.
4. *The British pharmacopœia*. London, Constable édit., 1932, p. 73.
5. *Pharmacopée belge*. Bruxelles, Institut cartographique militaire, 4^e édition, 1930, p. 72.
6. *Pharmacopœa Helvetica*. Berne, Neukomm et Zimmermann édit., 1907 (édition française), p. 7.
7. *The Pharmacopœia of the United States of America*. Philadelphia, J.-B. Lippincott C^o édit., 1926, p. 65.
8. ADAM (N.-K.). General discussion, octobre 1926, Faraday Society. *Trans. Faraday Soc.*, 1926, **22**, p. 470.
9. ANDERSON (H.-V.) et CHESLEY (K.-G.). X-ray study of the transformation of marcasite into pyrite. *Am. Journ. Science*, [5] 1933, **25**, p. 315.
10. ANDERSON et STORY. Studies on certain physical properties of arsenic trioxyde in water solution. *Journ. Amer. Chim. Soc.*, 1923, **45**, p. 1102.
11. ASTRUC (A.). *Traité de Pharmacie Galénique*. Paris, A. Maloine édit., 1928, Tome I, p. 32 et p. 74.
12. BALAREW (D.). Zur Kenntniss der Reaktionen im festen Zustande. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1926, **153**, p. 184.
13. BANCROFT (W.-D.). *Applied Colloid Chemistry*. New-York, McGraw-Hill C^o édit., 1932, pp. 244, 248, 250.
14. BAUBIGNY (H.). Le vermillon d'antimoine n'est pas un oxysulfure. *C. R. Ac. Sc.*, 1894, **119**, p. 687.
15. BAYLE (ED.) et FABRE (R.).
 1^o Application des phénomènes de fluorescence à l'identification de divers médicaments. *Journ. Pharm. Chim.* [7], 1924, **29**, p. 535.
 2^o Etude de la fluorescence, considérée comme critérium de pureté des composés organiques. *Journ. Pharm. Chim.* [8], 1925, **1**, p. 248.
16. BERNHEIM (G.) et GUYOT (M.). *Traité d'analyses par les rayons ultra-violet*s filtrés. Paris, A. Maloine édit., 1932.
17. BERTHELOT (M.).
 1^o Recherches sur le soufre. *Ann. Phys. Chim.* [3], 1857, **49**, p. 430.
 2^o Sur la formation du soufre insoluble sous l'influence de la chaleur. *Ann. Phys. Chim.* [3], 1857, **49**, p. 476.
 3^o Action de l'acide sulfureux sur le soufre. *Ann. Phys. Chim.* [4], 1864, **1**, p. 392.

18. BOUGAULT (J.). Sur le Kermès. *Journ. Pharm. Chim.* [6], 1903, **18**, p. 509 et 548; [6], 1907, **25**, p. 183.
19. BOZARTH (R.-M.). The crystal structures of the cubic forms of arsenious and antimonious oxides. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1923, **45**¹¹, p. 1.621.
20. BRETIN (Ph.) et LEULIER (A.). Essais d'identification de drogues par la fluorescence. *Bull. Sc. Pharm.*, 1924, **31**, p. 630.
21. BRIDEL (M.). La structure des Oses et des Diholosides. *Bull. Soc. Chim. Bio.*, 1931, **13**, p. 1015.
22. BUSSY (A.). Nouvelles observations sur les deux variétés d'acide arsénieux. *Journ. Pharm. Chim.* [3], 1847, **12**, p. 321; *C. R. Ac. Sc.*, 1847, **24**, p. 774.
23. CAMPAGNE (Em.). *L'appareillage mécanique des industries chimiques* (adaptation française de l'ouvrage de A. Parnicke : Die Maschinellen Hilfsmittel der chemischen Technik). Paris, Dunod édit., 1920.
24. CARLSOHN (H.) et WERNER (F.). Über das Reaktionsvermögen der festen Thiosulfate mit Iod. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1931, **197**, p. 167.
25. COHEN (E.). Die vermeintliche Identität des roten und gelben Quecksilberoxyds. *Zeit. Phys. Chem.*, 1900, **34**, p. 69.
26. COLIN (H.). *Les diastases*. Paris, G. Doin édit., 1931, p. 52.
27. CURRIE (L.-M.). Antimony sulphides. *Journ. Phys. Chem.*, 1926, **30**, p. 205.
- 27 bis. DAMIENS (A.). Sur un mémoire de MM. Bokhorst et Van der Zee « L'allotropie de l'iodure mercurique ». *Bull. Soc. Chim.* [4], 1925, **37**, p. 157.
28. DANKWORTT (P.-W.). *Lumineszenz Analyse*. Leipzig, 1928.
29. DEBRAY (H.). Sur quelques réactions du bi-chlorure de mercure. *C. R. Ac. Sc.*, 1882, **94**, p. 1.222.
30. DE CORNINCK OECHSNER (W.) et ARZALIER (L.). Action de quelques corps solubles sur les corps insolubles. *Bull. Ac. Sc. Belgique*, 1907, **9**, pp. 713, 800.
31. DENIGÈS (G.). Méthode générale pour le dosage du mercure sous une forme quelconque. *Bull. Soc. Chim.*, 1896, **15**, p. 862.
32. DUBRUNFAUT. Note sur quelques phénomènes rotatoires et sur quelques propriétés des sucres. *C. R. Ac. Sc.*, 1846, **23**, p. 38.
33. DUFAU (Em.). Oxyde mercurique rouge par voie humide. *Journ. Pharm. Chim.* [6], 1902, **16**, p. 439.
34. EURY (J.). Recherche et dosage de l'antipyrine dans le pyramidon. *Journ. Pharm. Chim.* [8], 1933, **17**, p. 208.
35. GORIS (A.) et COSTY (P.). L'hyosciamine et son sulfate : préparation et racémisation. *Bull. Sc. Pharm.*, 1922, **29**, p. 113.
36. GRÖGER (M.). Ueber das gelbe Kupferoxydul. *Z. anorg. Chem.*, 1902, **31**, p. 326.
37. GUILLOT (M.). Influence de la grosseur des grains sur la couleur des poudres de substances homogènes colorées. *Bull. Soc. Philomathique*, 1933, **116**, p. 13.
38. GUINCHAUT (J.) et CHRÉTIEN. Etats allotropiques du sulfure d'antimoine. Chaleurs de formation. *C. R. Ac. Sc.*, 1904, **139**, p. 51.
39. GUYOT (R.). Cocaïne et calomel, incompatibilité. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1903, **43**, p. 273.

40. HEDWALL (J.-A.). On the reactivity of solid phases. *J. Phys. Chem.*, 1924, **28**, p. 1316.
41. HEDWALL (J.-A.) et HEUBERGER (J.). Säureplatzwechsel zwischen festen Phasen. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1924, **135**, p. 49.
42. HENDRICKS (STERLING B.). Molecular rotation in the solid state. *Nature*, 1930, **126**, p. 167.
43. HUERRE (R.). Sur le soufre amorphe de la fleur de soufre et sa transformation au cours de la préparation du soufre précipité. *Journ. Pharm. Chim.* [7], 1923, **28**, p. 223.
44. HULETT (G.-A.). Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit. *Z. Phys. Chem.*, 1901, **37**, p. 385.
45. KLENKER (O.). Studien über Antimonpentasulfid. *J. prakt. Chem.*, 1899, **59**, pp. 150 et 353.
46. KOSTER (J.) et STORK (S.). Sur l'identité des oxydes de mercure rouge et jaune. *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas*, 1901, **20**, p. 394.
47. LEBEAU (P.) et COURTOIS (G.). *Traité de Pharmacie chimique*. Paris, Masson édit., 1929, Tome 1, p. 363.
48. LESURE (A.). *Préparation et stérilisation des liquides injectables*. Paris, Le François édit., 1923, p. 208.
49. LEVI (G.-B.). Identità cristallografica delle due forme di ossido mercurio. *Gazz. chim. ital.*, 1924, **54**, p. 709; 1928, **58**, p. 417.
50. MAHEU (J.). Méthode de différenciation et de détermination de la valeur des rhubarbes basée sur la fluorescence. *Bull. Sc. Pharm.*, 1928, **35**, p. 278.
51. MANGAM (W.) et ACREE (S.-F.). The preparation of β glucose. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 1917, **39**, p. 965.
52. MAQUENNE (L.). *Les sucres et principaux dérivés*. Paris, G. Carré et C. Naud édit., 1900, pp. 509 et 656.
53. MATHIEU (Mme), MATHIEU et PAIC. Sur quelques réactions se produisant à l'état solide. *C. R. Ac. Sc.*, 1931, **192**, p. 416.
54. MEISSNER. Ueber den Einflub der Zerteilung auf die Schmelztemperatur. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1920, **110**, p. 169.
55. OSTWALD (Wilhem). Uber rotes und gelbes Quecksilberoxyd. *Z. Phys. Chem.*, 1895, **18**, p. 159.
Uber die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. *Z. Phys. Chem.*, 1900, **34**, p. 495.
56. OSTWALD (Wolfgang). *Manipulations de Chimie colloïdale*. Edition française, Paris, Gauthier-Villars édit., 1924, pp. 71 à 78.
57. PADERI (C.). Contributo allo studio sulla incompatibilità del calomelano con l'antipirina. I Sopra una nuova combinazione del mercurio con l'antipirina. *Arch. farm. speriment.*, 1918, **26**, p. 359.
58. PAILLY (R.). *Les appareils de mélange dans l'industrie chimique*. Paris, J.-B. Baillière édit., 1933, p. 116.
59. PARKER (L.-H.). Reactions between solid substances. *Journ. Chem. Soc.*, 1918, **113**, p. 396.
60. PASTEUR (L.). *Œuvres*, réunies par Pasteur Vallery-Radot, Paris, Masson édit., 1922 (7 vol.). Isomorphisme et dimorphisme des acides arsénieux et antimonieux. Tome 1, p. 15.
61. PAWLOW (P.). Uber die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von

- der Oberflächenenergie eines festen Körpers. *Z. Phys. Chem.*, 1908, **65**, p. 1.
62. PERMAN (E.-P.). Chemical reaction between salts in the solid state. *Chem. News*, 1907, **96**, p. 3.
 63. PREVET (F.). *La structure cristalline du sulfure de zinc phosphorescent*. Thèse Doct. Sc. Paris, 1931, pp. 36, 42 et 46.
 64. REGNIER (J.). Sur l'hydrolyse spontanée de la base cocaïne en solution aqueuse à la température ordinaire. *Bull. Sc. Pharm.*, 1925, **32**, p. 405.
 65. ROBL (R.). Untersuchungen mit der Analysenquartzlampe Lumineszenz analyse. *Z. angew. Chem.*, 1926, **39**, p. 608.
 66. SHICK (K.). Die Löslichkeit des roten und gelben Quecksilberoxyds und seine Dissociation. *Z. Phys. Chem.*, 1902, **42**, p. 155.
 67. SEMENOFF (N.) et SCHALNIKOFF (A.). Ueber eine Methode der untersuchung von chemischen Reaktionen in der festen Phase. *Zeit. für Physik*, 1926, **38**, p. 738.
 68. SHORT (A.) et SHARPE (F.-H.). The composition of golden sulphide of antimony used in the rubber industry. *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1922, **41**, p. 109 T.
 69. SPRING (W.). *Œuvres complètes*, publiées par la Société Chimique de Belgique. Bruxelles, Hayez édit., 1914-1923 (2 vol.). Tome 1, p. 69.
 70. SOUBEIRAN (E.) et REGNAULD (J.). *Traité de Pharmacie*. Paris, G. Masson édit., 1885. Tome 1, pp. 46 et 47.
 71. TAMMAN (G.). Chemische Reaktionen in pulverförmigen Gemengen zweier kristallarten. *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1925, **149**, p. 2.
 72. TANRET (C.). Sur les modifications moléculaires du glucose. *Bull. Soc. Chim.*, 1895, **13**, p. 728; 1905, **33**, p. 337.
 73. TAUREL et GRIFFET. Détermination de la proportion de soufre sublimé dans un mélange de différents soufres. *C. R. Ac. Sc.*, 1911, **152**, p. 1.182.
 74. THÉVENOT (C.). Essai d'une classification des différents modes de pulvérisation. *Journ. Pharm. Chim.* [3], 1849, **15**, p. 417.
 75. VARET (R.). *Recherche sur les combinaisons du mercure*. Thèse Doct. Sc. Paris, 1896, p. 25.
 76. VOLMAR (J.). Utilisation des phénomènes de fluorescence dans l'analyse des matières alimentaires. *Journ. Pharm. Chim.* [8], 1927, **5**, p. 435.
 77. WINKLER (C.). Untersuchungen über den Uebergang der arsenigen Säure ans dem amorphen in den krystallinischen Zustand. *J. prakt. Chem.* [2], 1885, **31**, p. 247.
 78. WÖLHER (L.) et CONDREA (C.). Die verschiedenen Farben des Eisenoxys eine Erscheinung der Korngröße. *Z. angew. Chem.*, 1908, **21**, p. 481.
 79. ZANI (V.). Sur les propriétés physiques et chimiques de quelques variétés du trisulfure d'antimoine. *Bull. Ac. Sc. Belgique*, 1909, **11**, p. 1.169.

TABLE DES MATIERES

	Pages
Introduction	7
Généralités sur la pulvérisation et la tamisation.....	13
Première Partie	
Modifications de structure moléculaire ou cristalline provoquées par pulvérisation	19
CHAPITRE PREMIER. — Modifications de structure d'un seul corps	19
A. — Modifications allotropiques d'une substance minérale..	19
Biiodure de mercure	20
Sulfure de zinc	21
Sulfure de fer	21
Anhydride arsenieux	22
Soufre	30
B. — Modifications d'une substance organique	34
1° Racémisation	34
Hyoscyamine	36
Amygdalosite	36
Acide tartrique et émétique	37
2° Tautomérisation. — Glucose alpha et bêta.....	37
CHAPITRE II. — Réactions chimiques produites par pulvérisation à sec	41
A. — Combinaison de deux corps simples pour en faire un corps composé (sans élimination)	44
B. — Union de deux composés chimiques pour en former un seul ou scission d'un composé en plusieurs autres.....	45
C. — Cas de quelques produits chimiques minéraux utilisés en pharmacie	46
Sublimé	46
Calomel	47
Kermès	47
D. — Réactions de double décomposition par trituration à sec	52
1) Réactions de formation du biiodure de mercure.....	52
2) Réactions de formation du protoiodure de mercure..	53
3) Réactions de formation d'iodure de plomb.....	53
4) Réactions de formation de sels halogènes d'argent..	53
5) Réactions donnant une fluorescence aux rayons ultra- violetes	54
E. — Incompatibilités dues à des réactions entre solides par simple pulvérisation	56
CHAPITRE III. — Réactions d'hydratation ou de déshydratation que la pulvérisation pourrait favoriser	57
Saccharose	57
Aspirine	60
Glucosides	61
Alcaloïdes	63
Vanilline	67
Deuxième Partie	
Influence de la grosseur des grains sur les propriétés physico-chi- miques des poudres	69

CHAPITRE PREMIER. — Influence de la grosseur des grains sur la couleur des poudres	69
A. — Oxyde mercurique	71
1) Préparation	73
Oxyde mercurique par voie sèche	73
Oxyde mercurique par voie humide	73
Préparation en milieu dilué	74
Préparation de l'oxyde de Dufau	75
Préparation en présence de certains sels	75
Influence de la température dans les préparations par voie humide	80
Essai de préparation de l'oxyde mercurique par voie humide dans diverses conditions.....	81
Rendement	82
Conclusion des préparations d'oxyde mercurique....	82
Pulvérisation des oxydes mercuriques	83
Grosseur des grains obtenus	83
2) Analyse des oxydes obtenus	85
3) Attaque des oxydes mercuriques par divers réactifs.	87
a) Attaque par l'acide oxalique	87
b) Attaque par l'antipyrine	88
c) Vitesse de solubilité dans le bromure de sodium.	88
Diminution du diamètre des grains par dissolution..	89
Altérabilité à la lumière	89
Conclusion	89
B. — Oxyde cuivreux	91
Préparation de l'oxydure de cuivre	91
1) Réduction de la liqueur cupro-alcaline par le glucose	91
2) Emploi de réducteurs autres que le glucose.....	93
3) Réduction de la liqueur cupro-alcaline par le formol	93
4) Préparation de M. Croger	93
Pulvérisation de l'oxydure de cuivre	94
Oxydure de cuivre par voie sèche	94
Diamètre des grains	94
C. — Trisulfure d'antimoine	96
D. — Kermès	98
E. — Bichromate et Ferricyanure de potassium	99
F. — Autres cas	100
Conclusion de l'influence de la grosseur des grains sur la couleur des poudres	101
CHAPITRE II. — Influence de la pulvérisation sur la fluorescence et la phosphorescence de quelques poudres	103
Fluorescence	103
Phosphorescence	108
CHAPITRE III. — Influence du degré de finesse des poudres sur leur point de fusion	111
CHAPITRE IV. — Influence de la grosseur des grains des poudres sur leur vitesse de réaction	113
Altérabilité	114
Conclusions générales	115
Bibliographie	117
Table des Matières	121

